

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana životního prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Zuzana Krušinová

Elektrochemické odstraňování chromu a niklu v pilotním měřítku
The pilot plant scale of the electrochemical elimination of Cr and Ni

Bakalářská práce

Školitel: doc. Dr. Ing. Petr Klusoň

Praha, květen 2018

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Předložená tištěná verze BP je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze, 16. 05. 2018

.....

Zuzana Krušinová

Poděkování:

Tímto bych chtěla poděkovat především doc. Dr. Ing. Petru Klusoňovi za příkladné vedení práce, za jeho čas, cenné rady a příjemný lidský přístup. Další díky, tentokrát za spolupráci a přátelskou atmosféru při testování EC jednotky, patří Ing. Pavlu Mašínovi, Ph.D a Ing. Jiřímu Kroužkovi, Ph.D ze společnosti Dekonta a. s., dále Ing. Pavlu Krystyníkovi, Ph.D z ÚCHP AV ČR a panu Vladimíru Doubalovi. V neposlední řadě děkuji za podporu rodině a přátelům.

Tato práce vznikla za laskavé podpory Technologické agentury České republiky v rámci grantu „Elektrochemické odstraňování toxických kovů ze znečištěných vod, TA04020130“.

Abstrakt

Elektrokoagulace je progresivní a zároveň ne zcela dokonale probádaná metoda čištění vod kontaminovaných toxickými prvky a sloučeninami. Tato bakalářská práce se zabývá pilotním testováním použití elektrokoagulace pro odstranění chromu a niklu z podzemní vody v areálu firmy Velobel ve Zlatých Horách. Především bylo nutné optimalizovat proces na základě vlastností a složení podzemní vody a dále zajistit jeho kontinuální, dlouhodobý provoz, nutný k případnému úplnému vyčištění lokality. Na proces elektrokoagulace navazovalo dávkování flokulantu pro zajištění účinnější sedimentace vloček kalu a rovněž úprava pH vody přidáním vápenného hydrátu, která zvýšila účinnost odstranění niklu. Následovala sedimentace a odvod vyčištěné vody přepadem, kal byl zpracováván kalolisem. Obsah šestimocného chromu ve vzorcích byl měřen spektrofotometrickou metodou s difenylkarbazidem, zatímco trojmocný chrom, nikl, zinek a mangan byly stanovovány v laboratoři metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Bylo zjištěno, že tato technologie v reálných podmínkách funguje velmi dobře, s účinností odstranění kovů > 99 %. Účinnost odstranění niklu byla zároveň úzce spjata s aktuální hodnotou pH výstupní vody.

Abstract

Electrocoagulation is a progressive yet not thoroughly understood method used to purify water contaminated by toxic elements and compounds. This bachelor thesis is focused on pilot scale testing of the electrochemical elimination of chromium and nickel from groundwater, realized on the premises of the company Velobel in Zlaté Hory. Firstly, it was essential to optimize the electrocoagulation process according to the parameters and composition of the groundwater. Secondly, it was necessary to test a continuous long-term operation that would make possible complete decontamination of the site. The electrocoagulation process was followed by addition of flocculant which was used to promote the sedimentation of the sludge. Lime solution was added simultaneously to change pH and to help eliminate nickel. This was followed by sedimentation and the purified water was led away by an overflow. The sludge was treated by a filter-press. Hexavalent chromium content in water samples was analysed spectrophotometrically with diphenylcarbazide, whereas trivalent chromium, nickel, zinc and manganese were analysed in a laboratory using ICP-OES (inductively coupled plasma - optical emission spectrometry). It was discovered that the tested technology is very successful in real conditions, with metal removal efficacies of more than 99 %. The efficacy of nickel elimination correlated with actual pH.

Obsah

Seznam obrázků a tabulek	6
Seznam zkratk	7
1. Úvod	8
1.1 Cíle práce	9
2. Teoretická část	9
2.1 Znečištění podzemních vod toxickými kovy	9
2.1.1 Chrom	10
2.1.2 Nikl	11
2.1.3 Zinek	12
2.2 Metody odstraňování toxických kovů z kontaminovaných vod	13
2.2.1 Srážení	13
2.2.2 Sorpce	14
2.2.3 Membránové procesy	14
2.3 Elektrokoagulace	15
2.3.1 Mechanismus elektrokoagulace	15
2.3.2 Materiály elektrod	17
2.3.3 Reakce při použití železných elektrod	17
2.3.4 Odstraňování chromu	18
2.3.5 Odstraňování niklu	20
2.3.6 Výhody a nevýhody EC	21
2.4 Lokalita Zlaté Hory	21
2.4.1 Geologické poměry	22
2.4.2 Hydrologické a hydrogeologické poměry	22
2.4.3 Vlastnosti podzemní vody	23
3. Experimentální část	24
3.1 Použité chemikálie	24
3.2 Metodika analýzy vzorků	24
3.2.1 Spektrofotometrické stanovení Cr^{6+}	25
3.2.2 Měření pH a konduktivity	26
3.2.3 Analýza kovů metodou ICP-OES	26
3.3 Poloprovozní elektrokoagulační jednotka	27
3.3.1 Technologické parametry	29
3.3.2 Umístění na lokalitě	31
3.4 Metodika testování	32
3.4.1 Dávkování vápna a flokulantu	32
3.4.2 Dávkování železa elektrodami	33
3.4.3 Kontrolní srážecí experiment	34
3.4.4 Monitoring vrtu a vstupní vody	34
3.4.5 Dlouhodobý provoz EC jednotky	35
3.4.6 Kal a filtrát z kalolisu	35

3.5	Výsledky a diskuse	36
3.5.1	Dávkování vápna a flokulantu	36
3.5.2	Dávkování železa elektrodami.....	38
3.5.3	Kontrolní srážecí experiment	39
3.5.4	Monitoring vrtu a vstupní vody.....	40
3.5.5	Dlouhodobý provoz EC jednotky	41
3.5.6	Kal a filtrát z kalolisu.....	48
4.	Závěr.....	49
5.	Reference	51

Seznam obrázků a tabulek

Obr. 1: Mapa Zlatých Hor a okolí	22
Obr. 2: Umístění vrtu HSV-13 na lokalitě. Vrt označen žlutým symbolem hvězdy	23
Obr. 3: Schematické uspořádání EC jednotky. Upraveno podle[54].....	27
Obr. 4: EC cely.	28
Obr. 5: PLC zobrazovací panel.	29
Obr. 6: Železné elektrody.	29
Obr. 7: Řez kazetou EC cely s elektrodami.	29
Obr. 8: Umístění kontejnerů se zařízením	31
Obr. 9: Kalibrace dávkování flokulantu peristaltickým čerpadlem	36
Obr. 10: Kalibrace dávkování vápna peristaltickým čerpadlem.....	36
Obr. 11: Grafické znázornění časového průběhu pH za míchaným zásobníkem.....	37
Obr. 12: Grafické porovnání dávkování Fe.....	38
Obr. 13: Grafické znázornění velikosti napětí v závislosti na el. proudu	39
Obr. 14: Grafické vyjádření výsledků experimentu na srážení toxických kovů	40
Obr. 15: Monitoring výšky hladiny podzemní vody v průběhu testování EC jednotky.....	40
Obr. 16: Graf koncentrací sledovaných kovů ve vstupní vodě z vrtu HSV-13.....	41
Obr. 17: Graf průtoku vody EC jednotkou 26. 7. - 30. 7.....	42
Obr. 18: Graf obsahu Cr_{celk} , Cr^{6+} a Ni ve vyčištěné vodě v průběhu času v testovací fázi 1.....	43
Obr. 19: Ukázka velmi pěkně dávkovaných vloček železa	44
Obr. 20: Zanesený blok elektrod vyjmutý z kazety	44
Obr. 21: Detail povrchu zanesené elektrody.....	44
Obr. 22: Porovnání zanesené a čisté elektrodové kazety	45
Obr. 23: Graf průtoku vody EC jednotkou 14. 8. – 18. 8.....	45
Obr. 24: Graf obsahu Cr_{celk} , Cr^{6+} a Ni ve vyčištěné vodě v průběhu času v testovací fázi 2	46
Obr. 25: Uspořádání EC cel.....	47
Obr. 26: Ilustrace procesu čištění kontaminované vody.....	50
Tab. 1: Koncentrace sledovaných kovů ve vodě z vrtu HSV-13 dne 26. 7. 2017.	24
Tab. 2: Použité chemikálie.....	24
Tab. 3: Limitní obsahy kovů a pH ve vodách vypouštěných do recipientu.	32
Tab. 4: Obsah toxických kovů ve filtrátu z kalolisu v průběhu 1. testovací fáze.....	48
Tab. 5: Obsah toxických kovů ve filtrátu z kalolisu v průběhu 2. testovací fáze.....	48

Seznam zkratek

Neuvádím běžně používané značky chemických prvků a symboly fyzikálních jednotek a veličin soustavy SI.

apod.	a podobně
Cr ³⁺	trojmocný chrom
Cr ⁶⁺	šestimocný chrom
Cr _{celk}	celkový chrom (suma trojmocného a šestimocného)
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČOV	čistírna odpadních vod
ČR	Česká Republika
ČÚZK	Český úřad zeměměřičský a katastrální
EC	elektrokoagulace
el.	elektrický
HPV	hladina podzemní vody
CHKO	chráněná krajinná oblast
MZ	míchaný zásobník
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
např.	například
RPM	jednotka počtu otáček za minutu
SED	sedimentační nádrž
ÚCHP AV ČR	Ústav chemických procesů Akademie věd České republiky
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická

1. Úvod

Chemické znečištění životního prostředí nepochybně představuje jeden z velkých problémů současnosti. Toxické látky mají nepříznivý vliv na ekosystémy, způsobují degradaci stanovišť a v neposlední řadě negativně ovlivňují lidské zdraví. Každodenně se s nimi setkáváme ve vzduchu, vodě i potravinách, naštěstí většinou v koncentracích, které nás přímo neohrožují na životě. V některých aspektech se stav prostředí v České republice za posledních 30 let výrazně zlepšil (např. čistota ovzduší[1], kvalita povrchových vod[2]), zejména díky přísnějším zákonům a limitům na vypouštění škodlivin, nicméně řada problémů přes veškerou snahu stále přetrvává nebo se dokonce prohlubuje. Mimo jiné mezi ně patří výskyt starých ekologických zátěží a dalších kontaminovaných ploch.

V současné době je v ČR evidováno přes 9 000 kontaminovaných ploch po celém území státu[3]. Většina z nich v minulosti vznikla nevhodným nakládáním s nebezpečnými látkami, ať už z nedbalosti či z neznalosti rizika. Jedná se hlavně o staré skládky odpadů, průmyslové areály, sklady nebezpečných látek či místa těžby nerostných surovin. Významným původcem byla mezi lety 1968 a 1991 i Sovětská armáda. Častými kontaminanty jsou ropné látky, polychlorované bifenylly, pesticidy, chlorované uhlovodíky, těžké kovy apod. Pokud původce znečištění není znám, nebo již neexistuje, označujeme danou lokalitu jako starou ekologickou zátěž. V takovém případě přebírá zodpovědnost za její sanaci stát[4].

Kontaminované lokality někdy nalezneme na nečekaných místech. Tak je tomu i v případě Zlatých Hor – malebného slezského městečka v severním podhůří Hrubého Jeseníku, pouhé tři kilometry od hranice CHKO Jeseníky. Oblast je turisty hojně vyhledávána pro krásnou přírodu, zahrnující i blízké rašeliniště Rejvíz či krasové jeskyně Na Špičáku, ale i kvůli kulturně-historickému odkazu v podobě zřícenin středověkých hradů, starých důlních děl a hornických skanzenů. Máloměrky z návštěvníků ovšem tuší, co se skrývá pod zemí v severní části města. Zvodeň podzemní vody je zde kontaminována některými toxickými kovy, zejména šestimocným chromem, niklem a zinkem, a to v hodnotách desítek až sta mg/l. Nejedná se ovšem o následky hornické činnosti při těžbě rud, nýbrž o důsledek více než půl století trvajícího provozu strojírenské výroby a galvanovny v rámci areálu dnešní firmy Velobel s. r. o.

1.1 CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZY

Tato bakalářská práce se zabývá jedním z možných způsobů sanace kontaminované lokality ve Zlatých Horách, a to pomocí inovativní elektrochemické technologie – elektrokoagulace (EC). Cílem práce je zejména:

- Ověřit, zda je technologie vhodná pro odstraňování šestimocného chromu a niklu z vody, případně pro celkovou dekontaminaci této lokality.
- Optimalizovat provozní parametry pilotní EC jednotky tak, aby bylo dosaženo potřebné účinnosti. Jedná se mimo jiné o průtok vody, aplikovaný elektrický proud a dávkování přídatných činidel. Při tom zohledňovat vlastnosti a složení podzemní vody a průběžné výsledky provozu.
- Odhalit případná úskalí kontinuálního, dlouhodobého provozu technologie a nalézt či navrhnout jejich řešení. Kontinuální provoz technologie je nutný k jejímu budoucímu nasazení při dekontaminaci podobných lokalit.

Byly stanoveny následující hypotézy:

- Pomocí pilotní EC jednotky lze odstranit chrom a nikl z podzemní vody na lokalitě Zlaté Hory.
- Pilotní EC jednotka bude vhodná ke kontinuálnímu provozu.
- Při dlouhodobém čerpání vody z vrtu se v ní bude postupně snižovat koncentrace kontaminantů, protože bude voda v kontaminované zvodni „ředěna“ dotací čistší vody z okolí.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 ZNEČIŠTĚNÍ PODZEMNÍCH VOD TOXICKÝMI KOVY

Podzemní vodu obvykle definujeme jako vodu, která se přirozeně vyskytuje pod povrchem země v dutinách a zvodnělých vrstvách a je v přímém kontaktu s horninami. Spadá sem i voda z drenážních systémů, studní a vrtů. Její chemické složení je ovlivněno kvalitou srážkových a povrchových vod a chemismem půdního a horninového prostředí. I zde se ovšem projevuje vliv lidské činnosti, a to znečištěním zejména mělkých zvodní organickými i anorganickými polutanty včetně některých toxických kovů[5]. Podle Českého statistického úřadu pocházelo v roce 2016 téměř 50 % produkované pitné vody v ČR z podzemních zdrojů[6]. I proto je nezbytné se kontaminací podzemních vod zabývat.

Stopová množství kovů i polokovů bývají ve vodách obsažena přirozeně v důsledku kontaktu s horninami a půdou, případně vulkanickou činností. Odlišit přírodní pozadí od antropogenního znečištění může být problematické zejména v lokalitách výskytu kovových rud. Antropogenními zdroji bývají nejčastěji důlní vody, odpadní vody ze zpracování rud či z povrchové úpravy kovů, textilního a kožedělného průmyslu, dále používání pesticidů a hnojiv v zemědělství. Nelze opominout ani atmosférické srážky znečištěné emisemi ze spalování fosilních paliv, z výfukových plynů automobilů a dalších spalovacích procesů[5].

Chceme-li se zabývat kovy ve vodách, měli bychom rozlišit pojmy toxický kov a těžký kov, nejedná se totiž o synonyma. Těžké kovy jsou definovány minimální hustotou 5000 kg/m^3 , případně relativní atomovou hmotností mezi 63,5 a 200,6. Většina z nich vykazuje toxické účinky, ale např. těžké kovy železo nebo mangan mezi toxické prvky neřadíme. Naopak beryllium je jednoznačně toxické, nicméně není těžkým kovem. Těžké kovy se v životním prostředí špatně odbourávají a mají tendenci se akumulovat v potravních řetězcích. Za zmínku stojí rovněž to, že některé kovy, toxické ve vyšších dávkách, mohou být zároveň prvky esenciálními – ty hrají nezastupitelnou roli ve fungování živých organismů a jsou nositeli důležitých biologických funkcí[7].

2.1.1 Chrom

V přírodě se chrom vyskytuje v podobě minerálu chromitu (FeCr_2O_4) a krokoitu (PbCrO_4), případně doprovází hliník v dalších minerálech. Čistý chrom má teplotu tání přes 1900°C , je lesklé stříbrobílé barvy, na vzduchu se ovšem okamžitě pokrývá tenkou vrstvičkou oxidu chromitého, která ho nadále před účinky kyslíku chrání. Běžnými oxidačními stavy jsou Cr^0 , Cr^{II} , Cr^{III} a Cr^{VI} , přičemž ve vodách se nacházejí pouze poslední dva. Nejstabilnější jsou sloučeniny trojmocného chromu, naopak sloučeniny šestimocného chromu vykazují silné oxidační účinky[8].

Cr^{III} se ve vodách vyskytuje nejčastěji buď ve formě hydroxokomplexů $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ až $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, nebo jako jednoduchý ion Cr^{3+} . Ten převažuje v silněji kyselém prostředí s pH nižším než cca 3,5. Cr^{III} zároveň poměrně snadno vytváří komplexy se sírany, fluoridy, huminovými látkami apod. Ionty Cr^{3+} snadno podléhají hydrolýze a dochází k vylučování pevného hydroxidu chromitého ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), přičemž rozpustností tohoto hydroxidu je dána rozpustnost Cr^{III} ve vodě. Vylučování $\text{Cr}(\text{OH})_3$ však může být limitováno výše zmíněnou komplexací. S Cr^{VI} se ve vodách setkáme pouze ve formě chromanů (CrO_4^{2-}), hydrogenchromanů (HCrO_4^-) a v případě specifických průmyslových odpadů s vyšší koncentrací chromu také dichromanů ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Většina

těchto sloučenin je ve vodě dobře rozpustná. Pokud je tedy zamýšlíme odstranit, nezbyvá než Cr^{VI} zredukovat na Cr^{III} [5].

Trojmocný chrom patří mezi esenciální stopové prvky, v malém množství je tedy nezbytný pro správné fungování lidského organismu. Podílí se na metabolismu glukózy, tuků a cholesterolu a na syntéze nukleových kyselin. Při vyšších dávkách se ale projevují jeho toxické účinky na respirační a imunitní systém, při orální expozici dochází k poškození trávicího systému, jater a ledvin. Šestimocný chrom je pro živočichy, rostliny i bakterie mnohem toxičtější. U lidí způsobuje podráždění a tvorbu vředů v místě kontaktu, při inhalaci až proděravění nosní přepážky, nepříznivě působí na ledviny a játra, dále má karcinogenní a genotoxické účinky. Limit pro koncentraci celkového (tedy sumy trojmocného a šestimocného) chromu v pitné vodě je v ČR 0,05 mg/l [5],[8].

Chrom se používá zejména v ocelářství a ke galvanickému pokovování, jeho sloučeniny v kožedělném průmyslu při vyčiňování kůží či k vybarvování tkanin v textilním průmyslu, dále jako protikorozní součást chladících vod v elektrárnách. Odpadní vody z těchto odvětví průmyslu proto patří mezi nejvydatnější antropogenní zdroje chromu. Nezanedbatelná je i atmosférická depozice, do ovzduší se chrom dostává při spalování fosilních paliv a komunálního odpadu, při výrobě cementu a z výfukových plynů automobilů s katalyzátorem [8]. Indikátor znečištění je podle Metodického pokynu MŽP z r. 2013 pro šestimocný chrom v podzemních vodách stanoven jako hodnota 0,031 $\mu\text{g/l}$ [9].

2.1.2 Nikl

Nikl je bílý feromagnetický kov s dobrou tepelnou i elektrickou vodivostí. V přírodě se vyskytuje společně se sírou, arsenem a antimonem, např. v minerálu gersdorfit (NiAsS), dále v některých typech hadců, což jsou metamorfované ultrabazické horniny. Možné oxidační stupně jsou čtyři: Ni^0 , Ni^{I} , Ni^{II} a Ni^{III} , ovšem běžně se setkáme pouze s dvojmocným niklem[5],[10].

Nikl se ve vodách vyskytuje v oxidačním stupni Ni^{II} a převážně v anorganických formách, nejčastěji jako jednoduchý ion Ni^{2+} , případně jako součást hydroxokomplexů, karbonatokomplexů či sulfatokomplexů. V odpadních vodách z galvanoven se setkáme ještě s kyanokomplexy a amminokomplexy. Organické formy nalezneme pouze ve vodách s vysokým obsahem huminových látek. Rozpustnost niklu ve vodě je dána rozpustností uhličitanu nikelnatého (NiCO_3) a hydroxidu nikelnatého (Ni(OH)_2), případně sulfidu nikelnatého (NiS)[5].

Nikl se ve stopových množstvích nalézá v některých enzymech, ovšem jeho biologická funkce zatím není známá. Toxický je především pro některé vodní organismy. U lidí může při kontaktu s pokožkou způsobovat dermatitidy, obzvláště u osob na nikl alergických. Akutní otrava způsobuje poškození centrální nervové soustavy, ledvin a srdce. Tento kov navíc patří mezi potenciální karcinogeny[11].

Mezi hlavní antropogenní zdroje niklu patří jeho těžba a zpracování, dále odpadní vody z povrchové úpravy kovů a barevné metalurgie. Do půdy se často dostává s aplikací čistírenských kalů [10]. Indikátor znečištění je podle Metodického pokynu MŽP z r. 2013 pro nikl v podzemních vodách stanoven jako hodnota 300 µg/l[9].

2.1.3 Zinek

Zinek je měkký, křehký, lehce tavitelný kov. Je běžnou součástí hornin a půd, požadovaná koncentrace v půdách se pohybuje kolem 80 mg/kg. Jako ruda se nejvíce používá sfalerit (ZnS) a smithsonit (ZnCO_3). Zinek se vyskytuje pouze v oxidačním stavu Zn^{II} [5],[12].

V méně mineralizovaných a málo organicky znečištěných vodách nalezneme nejčastěji jednoduchý ion Zn^{2+} . Hydroxokomplexy, příp. karbonatokomplexy, budou dominovat ve vodách s vysokým obsahem celkového oxidu uhličitého, zatímco v odpadních vodách z galvanického pokovování převažují kyanokomplexy a amminokomplexy. Zinek je schopen tvořit komplexy i s přírodními organickými látkami. Rozpustnost zinku je limitována rozpustností uhličitanu zinečnatého (ZnCO_3) a hydroxid-uhličitanu $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, v silněji alkalických vodách i hydroxidu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)[5].

Zinek patří mezi esenciální stopové prvky, jeho nedostatek způsobuje řadu zdravotních komplikací včetně zhoršení paměti a smyslových poruch. Předávkování vyvolává zažívací potíže, ale pro lidi nepředstavuje významné riziko[11]. Výrazně toxický je ovšem pro některé vodní organismy včetně ryb, přičemž k nejohroženějším patří lososovité ryby[12].

Zinek se do podzemních vod dostává přirozeně oxidací sulfidických rud, ale rozpuštěné ionty Zn^{2+} se opět sorbují na jíly a huminové koloidy. Hlavním antropogenním zdrojem je atmosférický spad, přičemž do atmosféry se zinek dostane při spalování fosilních paliv a při zpracování zinkových rud. Dále je obsažen v průmyslových odpadních vodách z galvanoven a ze zpracování rud. Zinek je navíc často obsažen jako znečišťující příměs v hnojivech[12]. Indikátor znečištění je podle Metodického pokynu MŽP z r. 2013 pro zinek v podzemních vodách stanoven jako hodnota 4700 µg/l[9].

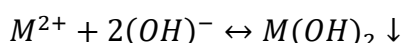
2.2 METODY ODSTRAŇOVÁNÍ TOXICKÝCH KOVŮ Z KONTAMINOVANÝCH VOD

Sanace podzemních vod kontaminovaných toxickými kovy se dělí do dvou směrů – sanace *in-situ* a *ex-situ*. Při sanaci *in-situ* zůstává kontaminovaná voda v podzemí a vrtem se k ní vtlačí reagenty, které mají za úkol kontaminaci stabilizovat, toxické látky převést na méně nebezpečné a méně mobilní formy apod. Bývá levnější, avšak méně účinná[13]. Naopak sanace *ex-situ* vyžaduje čerpání vody na povrch a následnou aplikaci některé z metod odstraňování kovových iontů z vody. Tyto metody se většinou používají k čištění odpadních vod z průmyslových podniků. V praxi jednoznačně nejčastější metodou odstraňování kovů je proces chemického srážení za pomoci vhodných činidel – hydroxidů, sulfidů apod. Další možností je zachytávání kovů na iontoměničích nebo speciálních sorbentech, využití membránových procesů, elektrodialýzy, elektrodepozice, elektrokoagulace[14].

2.2.1 Srážení

Využití srážecích procesů je v současnosti nejběžnější metodou odstraňování kovů z vod. Nevyžaduje složité zařízení ani vysoké finanční náklady. Základní princip spočívá v tom, že se do odpadní vody přidá chemická látka, která s přítomnými ionty kovu vytvoří nerozpustnou sraženinu. Směs se následně nechá sedimentovat, kal se usadí a přepadem může být odváděna vyčištěná voda. Jako srážecího činidla se využívá hydroxidů, sulfidů, uhličitánů. Nejčastěji se používá hydroxidické srážení vápenným hydrátem, tento je snadno dostupný a relativně levný[14],[15].

Hydroxidické srážení spočívá v přidání hydroxidu, který zvýší pH roztoku natolik, že dojde k vysrážení iontů kovu do pevné fáze. Reakce probíhá podle rovnice níže, kde M^{2+} označuje rozpuštěný ion kovu, $(OH)^-$ srážecí činidlo a $M(OH)_2$ hydroxid daného kovu, nerozpustný v zásaditém prostředí. Kromě nejběžnějšího vápna (hydroxid vápenatý) se jako srážecí činidlo používá hydroxid sodný nebo hydroxid hořečnatý[14],[15].



Nevýhodou srážecích metod je nutnost použití velkého množství chemikálií a následně produkce velkého množství kalu, který většinou spadá do kategorie nebezpečného odpadu a další nakládání s ním je složité[14]. Toxické kovy se totiž mohou z kalu zpětně uvolňovat, proto je nutné ho uložit na patřičně zabezpečenou skládku nebezpečného odpadu, případně ho nejprve stabilizovat (např. vystavením vysoké teplotě)[16].

2.2.2 Sorpce

Další dostupnou a v současné době rozvíjenou metodou je sorpce. V zásadě se jedná o proces akumulace iontů kovu, původně rozpuštěných v roztoku, na povrchu pevné látky (adsorbentu). Podle typu sil, které je k adsorbentu poutají, rozlišujeme sorpci fyzikální a chemickou. Při fyzikální sorpci se uplatňují nespecifické van der Waalsovy síly, probíhá rychle a za nízkých teplot a je reverzibilní. Oproti tomu chemická sorpce je způsobena chemickou reakcí a vznikem vazby mezi kovem a adsorbentem, je tedy selektivní, většinou nevratná a pomalejší[17].

Klasickým adsorbentem používaným pro odstraňování niklu, zinku a mědi je aktivní uhlí, a to díky svému velkému měrnému povrchu, vysoké adsorpční kapacitě a povrchové reaktivitě. Dále jsou používané přírodní či modifikované zeolity a jílové minerály, v posledních letech i různé nanomateriály. V současnosti stoupá poptávka po levných adsorbentech. Objevují se snahy o využívání průmyslových odpadů, např. popílků ze spalování uhlí, a dostupných přírodních materiálů, jako je bavlna, rýžové slupky, kokosové skořápky apod. Tyto je ovšem většinou nutné před použitím chemicky či tepelně modifikovat do podoby aktivního uhlí, což konečné náklady zvyšuje[18]. Při odstraňování kovů z roztoku pomocí aktivního uhlí se uplatňuje převážně chemická sorpce[19], [20], [21], ale může být v menší míře doprovázena i fyzikální sorpcí[22].

2.2.3 Membránové procesy

Velký potenciál představuje do budoucna odstraňování kovů z vody za využití membránových procesů. Podstatou těchto metod je separace látek pomocí tenké selektivně propustné přepážky - membrány. Jednotlivé složky směsi mají při průchodu membránou různý odpor, proto pouze některé z nich přecházejí do produktu, permeátu, zbytek, retentát, zůstane v prostoru před membránou. Látky tvořící permeát prochází přes porézní membránu pomocí pórů. Při použití neporézní membrány se permeát nejprve musí rozpustit v jejím materiálu a poté difundovat na druhou stranu. Hnací silou procesu může být rozdíl hydrostatických tlaků před a za membránou, to je případ ultrafiltrace, reversní osmózy a nanofiltrace, které se při odstraňování kovů používají nejčastěji. Dále se využívá elektrodialýza, při ní je hnací silou rozdíl elektrických potenciálů[11],[23].

Výhodou membránových procesů je vysoká efektivita, snadná obsluha a nenáročnost na prostor. Nevýhodou může být vysoká pořizovací cena membrán, případně nutnost jejich pravidelného čištění[11].

2.3 ELEKTROKOAGULACE

V této bakalářské práci se podrobněji zabývám elektrokoagulací (EC), jakožto elektrochemickou metodou odstraňování kovových iontů z kontaminovaných vod. Samotná technologie EC byla poprvé v praxi použita roku 1886 na čistírně odpadních vod (ČOV) v Londýně. První patent pochází z roku 1906 od A. E. Dietricha, který tento proces používal k úpravě znečištěné vody ze dna lodí před jejím vypuštěním do moře. Během 20. století byla EC používána k čištění odpadních vod i k odstraňování pevných suspenzí z vody, ovšem pouze s částečným úspěchem a ne příliš často[24]. Až v poslední době se EC těší zvýšenému zájmu, o jejím narůstajícím významu svědčí počet publikovaných článků. Zatímco v letech 2000–2008 vzniklo necelých 300 článků o této technologii, v letech 2009–2017 už to bylo téměř 1200 (podle vyhledávače Web of Science).

EC má pro průmyslové využití velký potenciál, zejména díky jednoduchosti této technologie, nenáročnosti na obsluhu a relativně malým nárokům na elektrickou energii[25]. Lze s její pomocí odstraňovat z vody kovové ionty, koloidní částice a rozpustné anorganické polutanty[26]. Laboratorně bylo s úspěchem testováno odstraňování toxických kovů – kadmia, zinku[27], manganu, mědi[28], stroncia, cesia[29], kobaltu[30], rtuti[31], bóru[32] a dále polokovu arsenu[33]. Částečně úspěšné byly i pokusy s odstraňováním kyseliny perfluoroktanové, zde se míra odstranění polutantu odvíjela od přítomnosti či nepřítomnosti některých aniontů v roztoku[34]. Dokonce bylo experimentováno s odstraňováním antibiotik z vody pomocí EC, jako dostatečně účinné se ale prokázalo pouze v případě doxycyklinu[35]. Výše zmiňované výzkumy byly prováděny s modelovými vodami, pouze některé s reálnou odpadní vodou[28],[32], případně reálnou podzemní vodou[33]. Jsou zmiňovány snahy o odstranění organických látek a turbidity z odpadní vody z barvírny textilu[36]. Pomocí EC lze efektivně zbavovat vodu chromu a niklu, tomu se budu blíže věnovat v příslušných následujících kapitolách.

2.3.1 Mechanismus elektrokoagulace

Většina z prací, zabývajících se EC, se soustředí na odstraňování konkrétních polutantů a optimalizaci provozních parametrů procesu. Proto je poznání základních fyzikálně-chemických mechanismů stále ještě neúplné a pro plné porozumění probíhajícím dějům nedostatečné[26]. K tomu přispívá i fakt, že EC je velmi komplexní proces, kde se uplatňují elektrochemické děje zároveň s koagulací a flotací[24].

Pro lepší pochopení mechanismů EC je vhodné připomenout princip koagulace. To je jev, při kterém dochází ke vzájemným srážkám opačně nabitých částic koloidního roztoku. Tím vznikají elektroneutrální částice, které se dále shlukují a následně sedimentují. Částice koloidního roztoku jsou stabilizovány elektrostatickou repulzí zapříčiněnou jejich povrchovým nábojem. Ve chvíli, kdy se srazí a dojde k významnému zmenšení náboje, nic takto vzniklým částicím nebrání v tom, aby se k sobě dostatečně přiblížily. Pak se mohou uplatnit van der Waalsovy síly, které drží pohromadě vznikající agregát. Při klasické koagulaci je nutné do roztoku dodat koagulant, tedy koloidní částice s opačným povrchovým nábojem, než má látka, kterou zamýšlíme odstranit. Elektrokoagulace se odlišuje tím, že koagulant je generován *in-situ* elektrolytickou oxidací anody[26].

Proces EC můžeme rozdělit do čtyř hlavních kroků:

- 1) tvorba koagulantu (uvolňování kovových iontů z anody a jejich hydrolýza) [26]
- 2) destabilizace kontaminantů a suspendovaných částic[26]
- 3) agregace do vloček[26]
- 4) další fyzikálně-chemické reakce, včetně elektrolýzy vody[24]

Ad 1): Na kladně nabitě kovové elektrodě (anodě) jsou při průchodu elektrického proudu generovány kladně nabitě ionty daného kovu, a to díky procesu elektrolytické oxidace. V podstatě se jedná o elektrochemicky urychlenou korozi. Elektroda bývá nejčastěji železná nebo hliníková[26]. Vzniklé kationty podléhají ve vodném prostředí hydrolýze za vzniku kovových hydroxidů a polymerních kovových hydroxidů, které jsou výbornými koagulanty [24]. Nicméně při použití EC s železnými elektrodami je Cr^{6+} redukován na méně problematický a snáze odstranitelný Cr^{3+} samotnými kationty železa, které ještě nepodlehly hydrolýze[26]. Ovšem zmiňována je i jeho redukce přímo na katodě[37].

Ad 2), 3): Odpovídá dějům koagulace (viz výše). Jakmile koagulací vzniknou pevné vločky, které poskytují aktivní povrch k adsorpci dalších částic, dochází ke tvorbě větších shluků. Ty mohou být následně separovány pomocí flotace nebo sedimentace[26]. Při flotaci se za přítomnosti bublin plynu vytvářejí tzv. flokule, hydrofobní částice o hustotě nižší, než je hustota vody, které stoupají k hladině. Sedimentující částice mají naopak hustotu vyšší než voda, proto v důsledku působení gravitační síly klesají dolů.

Ad 4): Dochází k elektrolytickému rozkladu vody, při němž vznikají bublinky kyslíku na anodě a vodíku na katodě. To může vést ke flotaci vloček (jejich unášení vzhůru k hladině) a tím k jejich snazšímu odstranění. Podle některých autorů při použití železných elektrod kyslík

nevzniká[24]. V EC cele zároveň mohou probíhat další reakce, např. elektroforetická migrace iontů, oxidace či redukce polutantů, chemické reakce kovových hydroxidů s polutanty[24].

2.3.2 Materiály elektrod

Pro EC se většinou používají kovové elektrody, které jsou v průběhu procesu spotřebovávány. Nejčastějším materiálem bývá železo a hliník, ale setkat se můžeme i se zinkovou elektrodou[34],[38].

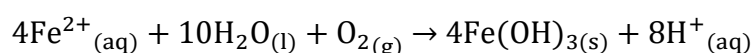
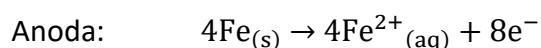
Řada prací se zabývá využitím hliníkových elektrod[32], [33], [39], [40], [41], [42]. Dermentzis et al. [43] úspěšně testovali odstraňování Ni, Cu, Zn a Cr^{6+} z reálných odpadních vod z galvanovny s koncentrací jednotlivých kovů v řádu stovek mg/l. Přišli při tom na to, že odstranění Cr^{6+} vyžadovalo z uvedených kovů nejdelší čas. Elabbas et al. [44] pracovali s odpadní vodou ze závodu, kde se pomocí chromu činily kůže. Tato voda obsahovala až 7 g/l Cr^{3+} a autoři na ni aplikovali EC s využitím jak hliníkových elektrod, tak elektrod vyrobených ze slitiny hliníku, mědi a hořčíku. Slitinové elektrody vykazovaly o něco vyšší účinnost, zřejmě díky jejich snazšímu rozpouštění.

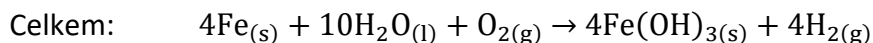
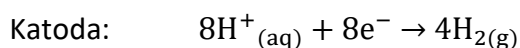
Další variantou je použití železných, případně ocelových elektrod. Autoři již zmiňované studie o odstraňování kadmia, zinku a manganu [27] dokládají, že s železnými elektrodami dosáhli větší efektivity než s hliníkovými či kombinovanými (Fe-Al i Al-Fe) elektrodami. K podobným závěrům došli i další autoři v případě rtuti [31], mědi [28], organických látek a turbidity [36] a zejména šestimocného chromu [37], [45]. Proto se v dalších kapitolách budu věnovat zejména elektrokoagulaci s využitím železných elektrod.

2.3.3 Reakce při použití železných elektrod

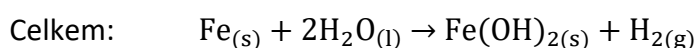
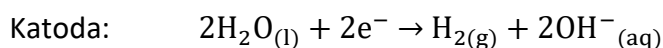
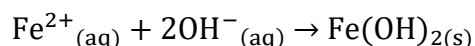
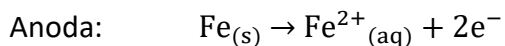
Při použití železných elektrod elektrolyticky vzniká hydroxid železitý $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a hydroxid železnatý $\text{Fe}(\text{OH})_2$, oba ve formě gelovité suspenze. Jsou výbornými koagulanty, navíc dokážou odstraňovat polutanty i pomocí tvorby komplexních sloučenin (v tom případě se polutant chová jako ligand)[26].

Vznik hydroxidu železitého[26]:

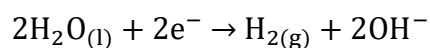




Vznik hydroxidu železnatého[26]:

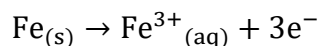


Elektrolýza vody na anodě[25]:



Další reakce:

Na anodě může vznikat i trojmocný železitý kationt (vzniká zároveň i oxidací dvojmocného železnatého kationtu při redukci šestimocného chromu, o tom viz násl. kapitola)[25].



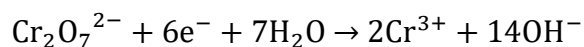
Následnou reakcí železitého kationtu s vodou mohou vznikat různé ionty v závislosti na pH roztoku. V acidických podmínkách se jedná o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, v alkalických podmínkách o $\text{Fe}(\text{OH})^{6-}$ a $\text{Fe}(\text{OH})^{4-}$. Z toho je patrné, že lze uvedenou metodou odstraňovat polutanty nabitě jak kladně, tak záporně[26].

2.3.4 Odstraňování chromu

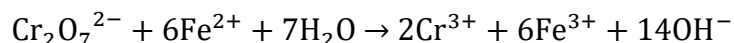
Studie zabývající se srovnáním železných a hliníkových elektrod pro odstraňování chromu (zejména šestimocného) ze znečištěných vod, dospěly k závěru, že železné elektrody vykazují lepší výsledky. Pro odstranění stejného množství chromu stačí s železnými elektrodami kratší čas a zároveň méně elektrické energie[37], [45], [46]. Prvním krokem k odstranění Cr^{6+} je jeho redukce na Cr^{3+} . Ta probíhá přímo na katodě, ovšem při použití železných elektrod se na redukci chromu podílí i železnaté kationty produkované elektrochemickým rozpouštěním anody. Převaha jednoho nebo druhého mechanismu zřejmě závisí na velikosti aplikovaného elektrického proudu, přičemž při použití většího proudu se více projevuje přímá redukce na katodě[25].

2.3.4.1 Reakce

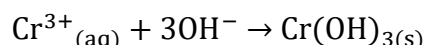
Přímá elektrochemická redukce na katodě, Cr^{6+} ve formě dichromanového aniontu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [25]:



Redukce dvojmocným železem, produkovaným anodou[25]:



Vznikající hydroxylové ionty vedou (společně s hydroxylovými ionty z elektrolýzy vody) ke zvýšení pH následnému srážení Cr^{3+} ve formě pevného hydroxidu[25]:



2.3.4.2 Počáteční pH

Proces EC je ovlivňován mnoha proměnnými, zejména chemickým složením roztoku, koncentrací jednotlivých látek, počátečním pH, velikostí částic apod.[26]. Co se týče počáteční hodnoty pH, většina autorů se shoduje, že pro odstranění Cr^{6+} jsou výhodnější nižší hodnoty jako pH 2,5[47], [48], pH 3[45], pH 4,5[49]. V kyselém prostředí totiž lépe probíhá jeho redukce na Cr^{3+} [46]. V průběhu EC se pH většinou pomalu zvyšuje díky uvolňování hydroxylových aniontů při elektrolýze vody a při redukci Cr^{6+} [48], což je ku prospěchu, protože následné srážení Cr^{3+} ve formě hydroxidu je kyselými podmínkami zpomalováno[46]. Cr^{3+} se nejlépe odstraňuje při vyšších hodnotách pH, jako je pH 8[49], příp. pH 9[50].

2.3.4.3 Proudová hustota, elektrický proud

Další proměnnou ovlivňující průběh EC šestimocného chromu je proudová hustota (J)[46], [50], tedy poměr velikosti elektrického proudu procházejícího elektrodou (I) a plochy elektrody (S):

$$J = \frac{I}{S}$$

Vyšší proudová hustota vede k vyšší účinnosti EC[46], [50]. Autoři však manipulovali během experimentů pouze s velikostí elektrického proudu, nikoli s plochou elektrod, tu nechávali konstantní. Je tedy otázkou, zda by zvýšení proudové hustoty pomocí zmenšení plochy elektrod při zachování konstantního proudu vedlo také ke zvýšení účinnosti procesu. Jiní autoři uvádějí jako klíčovou pouze hodnotu velikosti elektrického proudu, přičemž vyšší hodnoty procesu EC

urychlují[47], [48]. Použití většího proudu totiž vede k uvolnění většího množství železa ve formě kationtů z anody. To odpovídá Faradayovu zákonu, kde m je hmotnost rozpuštěného materiálu anody, I je elektrický proud, t je doba elektrolýzy, M je molární hmotnost materiálu anody, z je počet elektronů vyměněných při reakci a F je Faradayova konstanta[48]:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

Nutno ovšem poznamenat, že použití většího proudu vede ke zvýšení spotřeby elektrické energie a tím i ke zvýšení celkových finančních nákladů. Ke zvýšení množství uvolněného železa se podle rovnice nabízí i prodloužení doby elektrolýzy, což ale také zvyšuje spotřebu energie a navíc může vést i ke zpětnému rozpouštění vloček[48].

2.3.4.4 *Konduktivita*

Proces EC a jeho účinnost též významně ovlivňuje konduktivita, tedy měrná elektrická vodivost, veličina závislá mimo jiné na koncentraci iontů v roztoku[48]. Autoři článku [50] testovali odstraňování chromu, mědi a niklu při konduktivitě 2 až 6 mS/cm. Zjistili, že při vyšších hodnotách konduktivity stačí k dosažení dané účinnosti kratší čas, méně elektrické energie a je spotřebováno menší množství železa z elektrody. V dalším případě vedlo přidání NaCl do čištěné vody (a tím zvýšení konduktivity) také k vyšší účinnosti procesu[47].

2.3.5 *Odstraňování niklu*

Nikl není třeba před odstraněním redukovat, protože se ve vodě vyskytuje ve formě Ni^{2+} . Hlavní rozdíl oproti chromu spočívá v tom, že k odstranění niklu je vhodné vyšší počáteční pH. Podle již několikrát zmiňované studie[50], která se zabývala odstraňováním niklu, chromu a mědi z odpadní vody z galvanovny, má počáteční pH největší vliv na efektivitu procesu právě v případě niklu. Za totožných experimentálních podmínek bylo po deseti minutách EC při počátečním pH 9 dosahováno více než 90 % účinnosti, zatímco při počátečním pH 3 méně než 40 %. Autoři testovali železné, hliníkové i kombinované elektrody s podobnými výsledky.

Podle autorů druhé (také již zmiňované) studie[48] se pro odstranění niklu hodí nejvíce kombinace železných a hliníkových elektrod, případně pouze hliníkové elektrody. Počáteční pH testovali od 1,5 do 5. Při pH 1,5 byl úbytek niklu zanedbatelný, zatímco při pH 5 dosáhli účinnosti 81 %. I v tomto případě mělo počáteční pH větší vliv na odstranění niklu než ostatních sledovaných kovů (opět Cu a Cr).

2.3.6 Výhody a nevýhody EC

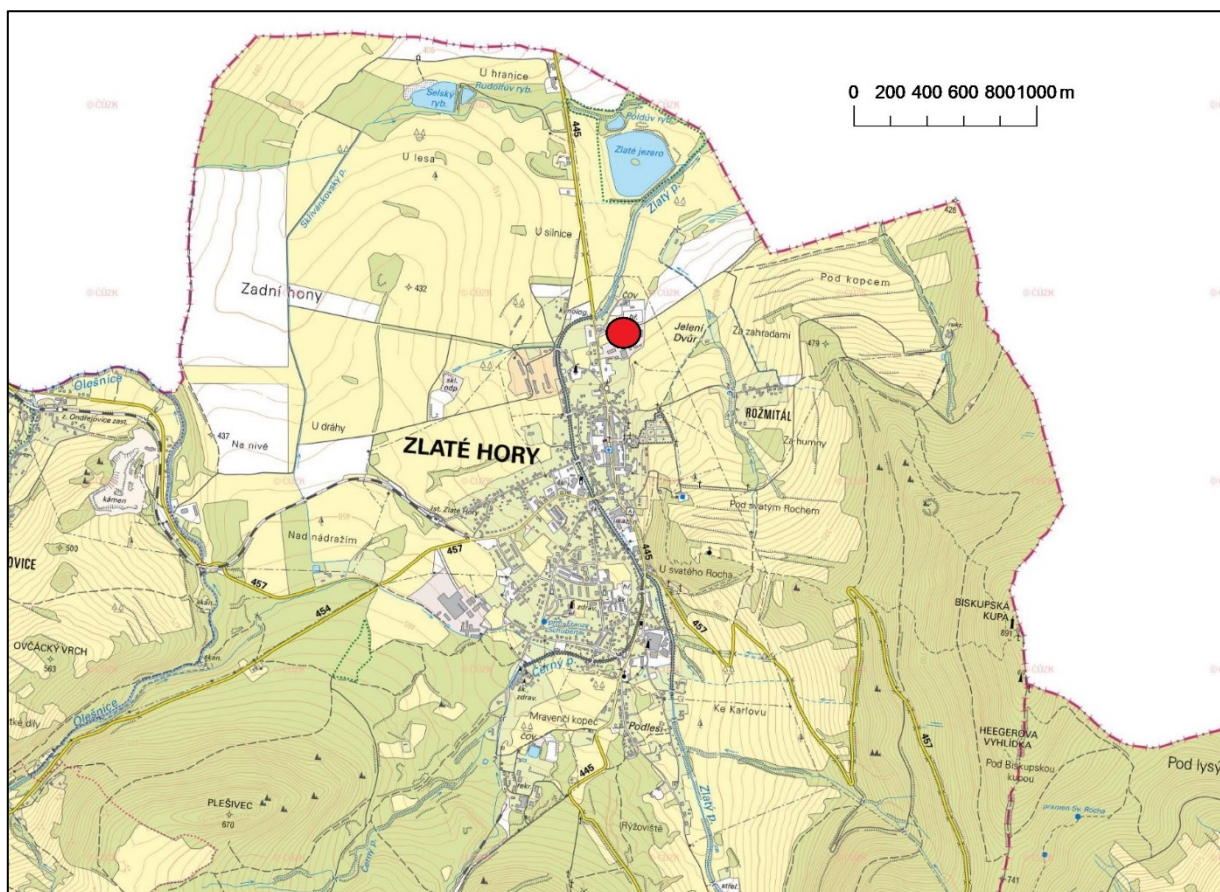
Klady a zápory elektrokoagulační technologie podrobně diskutuje Mollah et al. [26]. Uvedu zde tedy jen několik hlavních bodů.

- + Potřebné vybavení je relativně jednoduché a snadné na obsluhu.
- + Produkovaného kalu je málo (v porovnání s metodou chemického srážení), navíc se snadno usazuje a odvodňuje, protože je tvořen převážně kovovými oxidy a hydroxidy.
- + Není nutné přidávat do vody žádné chemické látky, jejichž zbytky by mohly způsobit sekundární znečištění.
- + Zpracovaná vyčištěná voda je čirá, bezbarvá, bez chuti a zápachu, obsahuje velmi málo rozpuštěných pevných látek.
- Je nutno pravidelně vyměňovat anody v důsledku jejich elektrochemického rozpouštění. Na katodách se naopak může vytvářet neprostupná vrstva oxidů, která vede ke ztrátě výkonu.
- Je bezpodmínečně nutný zdroj elektrické energie, ta navíc může být finančně nákladná.
- Zpracovávaná voda musí mít dostatečnou konduktivitu.

2.4 LOKALITA ZLATÉ HORY

Pro testování pilotní EC jednotky byla vybrána lokalita na pozemku firmy Velobel s. r. o. ve Zlatých Horách. Město Zlaté Hory s necelými čtyřmi tisíci obyvateli leží na severovýchodě Olomouckého kraje v podhůří Hrubého Jeseníku, asi 3 km od hranice CHKO Jeseníky, v těsné blízkosti polských hranic. Z geomorfologického hlediska spadá do provincie Česká vysočina, Krkonošsko-Jesenické soustavy, Jesenické podsoustavy, celku Zlatohorská vrchovina, podcelku Bělská pahorkatina a okrsku Zlatopotoční kotlina. Kotlina se otevírá směrem k Polsku a její reliéf byl zásadně ovlivněn přítomností výběžku pleistocenního pevninského ledovce [51].

Lokalita se nachází v severní části obce po pravé straně silnice vedoucí do Polska (Obr. 1). V minulosti zde působila galvanická chromovna, z jejíhož provozu patrně pochází kontaminace podzemní vody. Dnes v areálu sídlí malá strojírenská firma Velobel s. r. o., která se zabývá výrobou součástí jízdních kol a dále jejich doplňků a příslušenství. Významnou součástí činnosti firmy je i nadále zakázkové galvanické pokovení chromem, niklem a zinkem [52].



Obr. 1: Mapa Zlatých Hor a okolí. Poloha zájmové lokality označena červeným bodem. Zdroj podkladové mapy ČÚZK.

2.4.1 Geologické poměry

Lokalita je z geologického hlediska součástí silezika. Podloží tvoří většinou slabě metamorfované horniny, které prošly několikerým vrásněním. V jižní části se jedná o metamorfované vápence a fylity vrbenských vrstev, ve východní části pak o fylitické břidlice vrstev andělskohorských. Povrchovou kvartérní vrstvu představují převážně fluvialní sedimenty, konkrétně jílovitopísčité štěrky a rezavě hnědé hlíny s obsahem 5 - 15 cm velkých valounů křemene, kvarcitů a dalších hornin[52], [53].

2.4.2 Hydrologické a hydrogeologické poměry

Lokalitu odvodňuje Zlatý potok, který teče severním směrem a náleží do povodí Odry. Kolektor podzemní vody je tvořen hlavně fluvialními štěrkopískými terasy Zlatého potoka, které mají dobrou propustnost (koeficient filtrace byl zhruba $2 \cdot 10^{-5}$ m/s). Voda se do něj dostává převážně z výše položených zalesněných svahů na jihu, kde srážková voda infiltruje do svahových sutí. V menší míře probíhá i přímá infiltrace srážek do kolektoru. Hladina podzemní vody se pohybuje kolem 2 m pod terénem s výkyvy do cca 0,5 m podle aktuálního množství srážek. Proudění

podzemních vod v lokalitě není narušeno lidskou činností a převládá jeho směr k severovýchodu[52], [53].

Na lokalitě byla během předchozích průzkumných prací vybudována síť monitorovacích vrtů. K čerpání vody pro potřeby testování EC jednotky byl vybrán vrt HSV-13 (Obr. 2), který vykazuje nejvyšší koncentrace toxických kovů. Vrt je trvale vystrojen pažnicí o průměru 160 mm do hloubky 6 m pod terénem. Nadzemní část vrtu je opatřena betonovou skruží s poklopem. Hladina podzemní vody (HPV) ve vrtu se pohybuje od 3 do 5 metrů od odměrného bodu a je ovlivněna klimatickými podmínkami a intenzitou čerpání. Ustálená HPV je 3 m. Maximální vydatnost vrtu je dle čerpací zkoušky uváděna jako 0,2 l/s[52].



Obr. 2: Umístění vrtu HSV-13 na lokalitě. Vrt označen žlutým symbolem hvězdy. Zdroj podkladové mapy ČÚZK.

2.4.3 Vlastnosti podzemní vody

Z vrtu HSV-13 byla čerpána kontaminovaná voda, jejíž pH se pohybovalo mezi hodnotami 3,1 a 4,9. Konduktivita kolísala v intervalu 3 až 5 mS/cm (při teplotě 15 až 19° C). Koncentrace sledovaných kovů ve vodě je uvedena v Tab. 1. Příslušný vzorek byl odebrán v ranních hodinách dne 26. 7. 2017 z nádrže na vstupní vodu, která byla krátce před tím naplněna. Naměřené hodnoty tedy ještě nejsou ovlivněny čerpáním vody z vrtu. Vývoj koncentrací kovů v průběhu testování EC technologie je uveden v kapitole 3.5.4.

Cr^{6+} byl stanovován spektrofotometricky přímo na místě, ostatní kovy byly analyzovány v laboratoři VŠCHT v Praze metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Podrobnosti o analytických metodách uvádím v kapitole 3.2.

Tab. 1: Koncentrace sledovaných kovů ve vodě z vrtu HSV-13 dne 26. 7. 2017.

	$\text{Cr}_{\text{celk.}}$	Cr^{6+}	Ni	Zn	Fe	Mn
Koncentrace [mg/l]	43,0	41,9	91,6	8,9	1,3	10,7

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce se věnuje testování pilotní elektrokoagulační jednotky pro čištění podzemní vody kontaminované toxickými kovy, zejména chromem v šestimocné formě a niklem. Testování probíhalo na lokalitě Zlaté Hory v průběhu čtyř týdnů na přelomu července a srpna 2017. Hlavním cílem bylo ověřit provozuschopnost technologie v poloprovozním měřítku a prokázat účinnost elektrokoagulace pro dekontaminaci podzemní vody. Zároveň bylo nutné optimalizovat parametry provozu technologie.

3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Seznam použitých chemikálií je uveden v Tab. 2.

Tab. 2: Použité chemikálie.

Název	Vzorec	Výrobce	Čistota
Difenylkarbazid	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	Lach-Ner s. r. o.	p. a.
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	PENTA	p. a.
Kyselina dusičná 65 %	HNO_3	Lach-Ner s. r. o.	p. a.
Kyselina sírová 96 %	H_2SO_4	Lach-Ner s. r. o.	p. a.
SOKOFLOK 26 (anionický flokulant)	(směs)	SNF s.a.s.	-
Vápno hašené „Čerták“	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Vápenka Čertovy schody a. s.	-
Kyselina O-fosforečná 85 %	H_3PO_4	PENTA	tech.

3.2 METODIKA ANALÝZY VZORKŮ

Analýzy vzorků vody se zřetelem na obsah sledovaných kovů (Cr, Ni, Mn, Zn) byly rozděleny do dvou fází. Výsledky analýzy bylo třeba znát co nejdříve, abychom na jejich základě mohli nastavovat parametry provozu zařízení. Přímo na místě jsme nicméně neměli k dispozici prostředky k analýzám s požadovanou přesností. Proto jsme na lokalitě prováděli pouze

spektrofotometrické stanovení Cr^{6+} , jakožto nejvýznamnějšího kontaminantu. Vzorky na analýzu celkového chromu (suma Cr^{3+} a Cr^{6+}) a ostatních kovů jsme průběžně posílali do laboratoří VŠCHT v Praze, kde byly analyzovány metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

Vzorky jsme odebírali v různých fázích čištění vody, a to zejména z následujících míst:

- Ze vstupní nádrže jsme odebírali vzorky kontaminované vstupní vody.
- Z kohoutu přímo za EC celami jsme odebírali vzorky k vizuální kontrole vloček Fe, případně vzorky na stanovení množství dávkovaného Fe z elektrod.
- Z míchaného zásobníku jsme odebírali vzorky vyčištěné vody, zejména pokud jsme technologii uváděli do provozu a nízká hladina vody v sedimentační nádrži nám neumožňovala odebrat vzorek odtamtud.
- Většinu vzorků vyčištěné vody jsme odebrali z kohoutu zhruba v polovině výšky sedimentační nádrže.
- Dále jsme odebírali vzorky vyčištěné vody z přepadu sedimentační nádrže.
- Odebírali jsme i filtrát z kalolisu.

Vzorky jsme odebírali do skleněných či plastových 50 ml lahvíček a ihned po odběru jsme je stabilizovali 0,5 - 1 ml 65% HNO_3 , aby nedocházelo k vylučování pevných částic. Toto se netýkalo vzorků pro stanovení Cr^{6+} .

3.2.1 Spektrofotometrické stanovení Cr^{6+}

Obsah šestimocného chromu ve vzorcích vody jsme měřili přímo na lokalitě spektrofotometricky po vybarvení s difenylkarbazidem. Využívali jsme přenosný jednopaprskový spektrofotometr typu HACH DR/2400.

Spektrofotometrie je metoda založená na schopnosti stanovené látky (analytu) pohlcovat elektromagnetické záření. Při průchodu světelného paprsku o určité vlnové délce kyvetou s roztokem je část záření pohlcena částicemi analytu a z množství prošlého záření je zjištěna absorbance analytu. Absorbance je přímo úměrná koncentraci analytu, což vyplývá z Lambert-Beerova zákona, kde A_λ představuje absorbanci při dané vlnové délce záření, ε_λ molární absorpční koeficient, l optickou dráhu paprsku (tedy tloušťku kyvety) a c koncentraci analytu:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

Při stanovení Cr^{6+} jsme využívali jeho reakce s 1,5-difenyلكarbazidem v kyselém prostředí za vzniku červenofialového chrom-1,5-difenyلكarbazonového komplexu, jehož absorpenci jsme následně měřili při vlnové délce 540 nm. Před analýzou vzorků bylo nutné vytvořit kalibrační přímku proměřením připravených roztoků o známé koncentraci Cr^{6+} . Rozsah kalibrace byl 0,2 – 1 mg/l Cr^{6+} . Vzorky vstupní vody s vysokou koncentrací Cr^{6+} jsme kvůli rozsahu kalibrace před analýzou 100x ředili. Mez stanovitelnosti pro tuto metodu byla 0,01 mg/l.

3.2.2 Měření pH a konduktivity

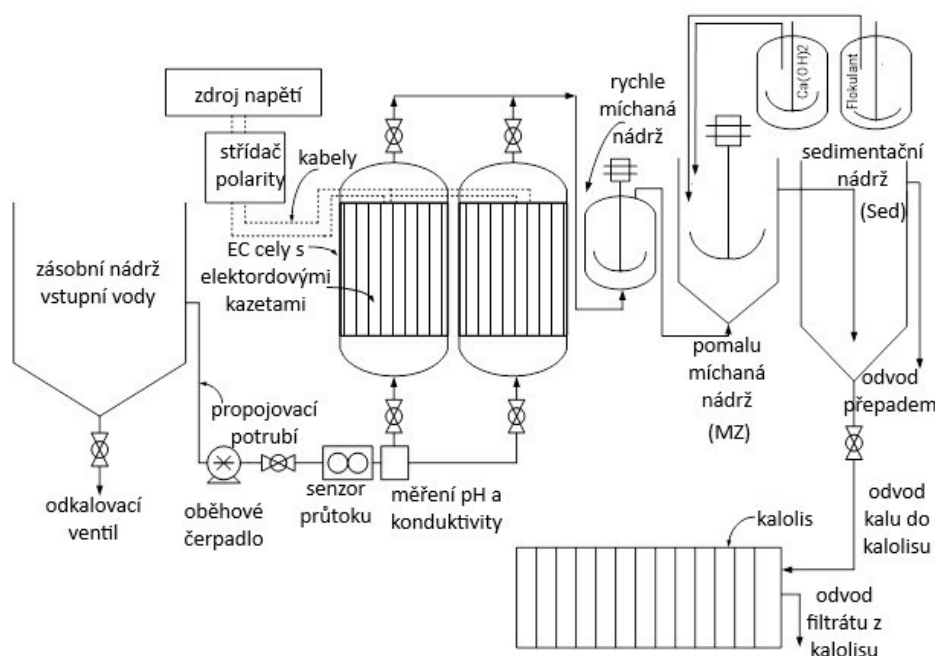
Měření pH a konduktivity vzorků jsme prováděli také přímo na lokalitě pomocí digitálního multiparametrového měřiče WTW Multi 3420. Tento přístroj využívá pro měření pH kombinovanou skleněnou elektrodu, jejíž součástí je jak měrná, tak referentní elektroda. pH roztoku přístroj určuje z naměřeného elektrického potenciálu mezi oběma elektrodami. Konduktivitu přístroj měří pomocí digitální IDS vodivostní sondy. Ta obsahuje dvě elektrody, na jednu z nich je vloženo napětí a měřen je proud protékající mezi nimi. Z této hodnoty přístroj za daných parametrů určí konduktivitu roztoku.

3.2.3 Analýza kovů metodou ICP-OES

Analýzy obsahu zájmových kovů pro nás realizovali zaměstnanci laboratoří VŠCHT v Praze. Používali metodu optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), typ přístroje Agilent 420 MP-AES. Tato analytická metoda spočívá ve schopnosti excitovaných atomů konkrétního prvku emitovat záření o určité vlnové délce, jehož intenzita odpovídá koncentraci daného prvku ve vzorku. Kapalný vzorek je nejprve rozprášen na mlhu, která je následně zavedena do argonového plazmatu o teplotě několika tisíc stupňů Celsia. V něm jsou přítomné chemické látky atomizovány a dochází k excitaci jejich elektronů do vyšších energetických hladin. Při návratu na původní energetickou hladinu atomy emitují záření, které je monochromátorem rozděleno na jednotlivé vlnové délky a poté detekováno. Chrom byl detekován při vlnové délce 267,7 nm, nikl při 231,6 nm, zinek při 213,9 nm a mangan při 257,6 nm. Před samotným měřením vzorků je nutné proměřit kalibrační křivku pomocí standardních roztoků. Meze stanovitelnosti byly pro všechny kovy 0,01 mg/l.

3.3 POLOPROVOZNÍ ELEKTROKOAGULAČNÍ JEDNOTKA

Kontaminovaná voda z vrtu HSV-13 byla čerpána pomocí ponorného čerpadla přes mechanický filtr do zásobní nádrže vstupní vody o objemu 500 l. Čerpání probíhalo automaticky na základě údajů ze dvou čidel výšky hladiny, umístěných v zásobní nádrži. Následující části zařízení jsou vyobrazeny na schématu technologie na Obr. 3. Ze zásobní nádrže byla kontaminovaná voda čerpána jedním ze dvou regulovatelných vzduchomembránových čerpadel do potrubí s indukčním průtokoměrem, které se dále dělilo do dvou větví, z nichž každá vedla přes mechanický rotametr do jedné z elektrokoagulačních cel (označených A a B). Obě větve se opět stýkaly až za EC celami a byly vybaveny systémem kohoutů, umožňujících jejich střídavé uzavření, a tedy provoz jen jedné cely.



Obr. 3: Schematické uspořádání EC jednotky. Upraveno podle[54].

EC cely (Obr. 4) byly připojeny k programovatelnému zdroji stejnosměrného elektrického proudu a zároveň ke střídači polarity. Při průchodu elektrického proudu docházelo k uvolňování koagulačního činidla (hlavně ionty Fe^{2+}) z železných elektrod v celách, střídání polarity zajišťovalo rovnoměrné opotřebení elektrod (při EC je spotřebovávána pouze anoda). Každá EC cela byla tvořena svislou kazetou s celkem 8 železnými elektrodami ve formě 5 mm silných obdélníkových desek, zapojených střídavě jako katoda a anoda. Mezi elektrodami byly 5 mm široké mezery pro průtok čištěné vody.

Z EC cel voda tekla do rychle míchané nádrže, která sloužila jako prostor pro intenzivní kontakt nadávkovaných iontů Fe^{2+} s kontaminanty. Zároveň zde docházelo k tvorbě vloček koagulačního činidla a míchání zajišťovalo jejich distribuci do celého objemu nádrže.

Následovala pomalu míchaná nádrž neboli míchaný zásobník (MZ), kde docházelo ke shlukování vloček a k tvorbě kompaktnějších agregátů kalu. Sem byla kromě čištěné vody s nadávkovaným železem přiváděna i přídavná činidla: roztok hydroxidu vápenatého sloužící k úpravě pH a roztok anionického flokulantu, který usnadňuje agregaci a sedimentaci vznikajícího koagulačního kalu. Každé činidlo mělo svoji

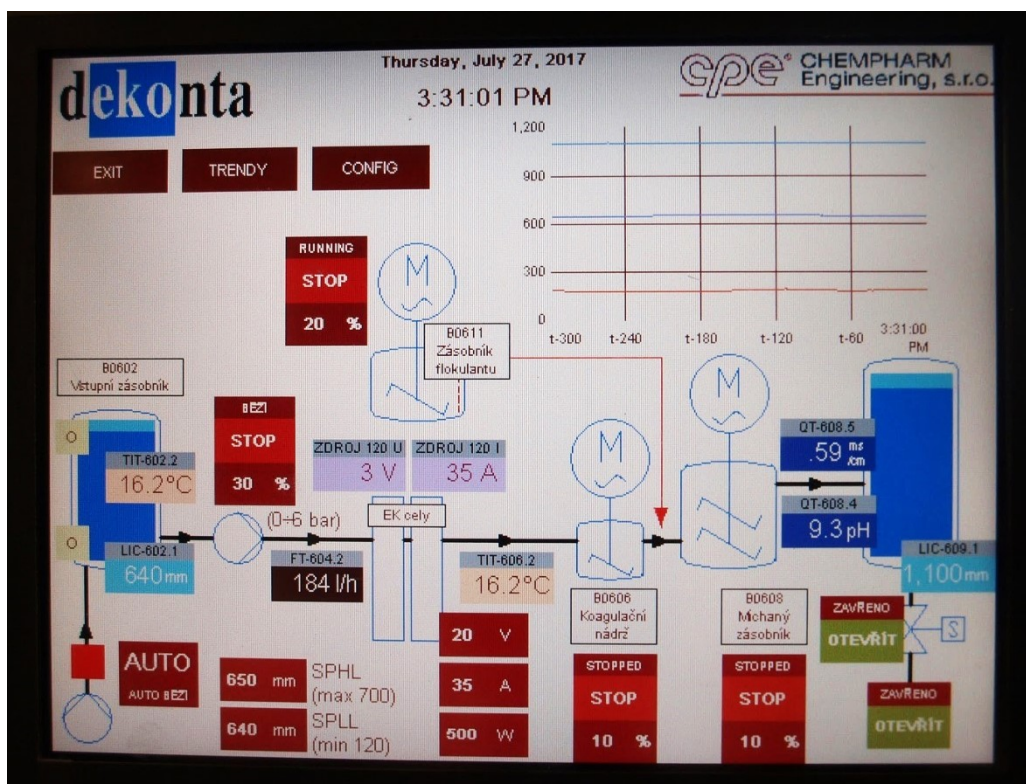


Obr. 4: EC cely.

míchanou zásobní nádrž, do které jsme připravovali jeho roztok. Do míchaného zásobníku byl roztok činidla přiváděn pomocí peristaltického čerpadla s regulovatelnými otáčkami.

Z míchaného zásobníku byla voda odváděna potrubím se senzorem pH a konduktivity do velké sedimentační nádrže (SED) o objemu 3300 l, sloužící k finálnímu odsazení kalu z čištěné vody. Nádrž obsahovala speciální vnitřní kužel zabraňující víření vody a přelivnou hranu s pilovitým okrajem, přes kterou přepadem odtékala vyčištěná voda. Také v ní byl umístěn senzor výšky hladiny. Zahuštěný kal z nádrže bylo možné vypouštět pomocí pneumatického ventilu ve dně nádrže do potrubí vedoucího do kalolisu.

Centrálním řídicím prvkem zařízení pro elektrokoagulaci byla PLC (*Programmable Logic Controller*, programovatelný logický automat) jednotka se zobrazovacím panelem (Obr. 5), ze které byla ovládána většina dílčích technologických zařízení, jako např. elektrokoagulační cely, motory míchadel, pneumatický ventil, vzduchomembránové čerpadlo. PLC jednotka zároveň sloužila pro zobrazování a ukládání dat o nastavených parametrech procesu a dat snímaných elektronickými senzory. Měli jsme tedy okamžitý přístup k hodnotám napětí v celách, pH a vodivosti vody za míchaným zásobníkem, průtoku vody, výšky hladiny v sedimentační nádrži. Tato data se ukládala zároveň s údaji o nastaveném proudu v celách, otáčkách míchaných nádrží a výkonu čerpadla.



Obr. 5: PLC zobrazovací panel.

3.3.1 Technologické parametry

3.3.1.1 Elektrokoagulační cely a jejich napájení

Každá z obou elektrokoagulačních cel byla tvořena kazetou (Obr. 7) obsahující celkem 8 železných deskovitých elektrod (Obr. 6) o rozměrech 750 mm x 75 mm x 5 mm, ukotvených v rozebíratelném plastovém obalu tak, aby mezi nimi zůstaly 5 mm široké mezery pro průtok vody. Elektrody byly zapojeny tak, že se střídala katoda (celkem 4 ks) a anoda (celkem 4 ks). Celková plocha elektrod anodického bloku činila 39,4 dm². Cely byly uzpůsobeny k průtoku vody 200 – 500 l/hod a rozsahu pH 4,5 – 10. Maximální protékající proud byl 90 A.



Obr. 7: Řez kazetou EC cely s elektrodami.



Obr. 6: Železné elektrody.

K napájení cel byl použit programovatelný zdroj (typ EA PSI 8080 120 2U), poskytující stejnosměrný elektrický proud s plynulou regulací v intervalu 0 – 120 A a napětí v intervalu 0 – 80 V. Střídač polarity využíval třífázové stykače o maximálním proudu 115 A, prodleva střídání byla řízena časovým relé s možností nastavení času v rozsahu 0,1 s až 20 hod.

3.3.1.2 Nádrže

Nádrž vstupní vody: Nerezová nádrž o objemu 500 l, uvnitř dva senzory hladiny.

Rychle míchaná nádrž: Nerezová nádrž o objemu 15 l, uvnitř vrtulové míchadlo s rozsahem otáček 60 – 600 RPM.

Míchaný zásobník: Nádrž o objemu 180 l s konickým dnem a s kotvovým míchadlem, umožňující regulaci otáček v rozsahu 10 až 110 RPM.

Sedimentační nádrž: Nerezová nádrž o objemu 3 300 l, uvnitř senzor hladiny. Vestavba vnitřního kuželu pro zabránění víření sedimentujících vloček kalu. V horní části přelivná hrana s pilovitým okrajem pro rovnoměrný přepad a odvod odsazené vyčištěné vody. Ve dně pneumatický ventil pro odpouštění kalu.

Zásobník flokulantu: Nádrž o objemu 180 l s rovným dnem. Lopatkové míchadlo s regulací otáček od 40 do 400 RPM. V ní jsme připravovali roztok flokulantu jeho rozpouštěním v užitkové vodě.

Zásobník vápna: Nádrž o objemu 150 l. Pro přípravu vápenného mléka rozpouštěním Ca(OH)_2 ve vodě jsme používali dvouvřetenové stavební míchadlo, připravenému roztoku bylo bráněno v sedimentaci pomocí malého kotvového míchadla při konstantní hodnotě otáček 57 RPM.

3.3.1.3 Peristaltická čerpadla

V rámci EC jednotky byla použita celkem tři peristaltická čerpadla firmy Watson Marlow typ 504 DU s elektronickou regulací otáček v rozsahu 3 až 220 RPM. Dvě sloužila k dávkování vápenného mléka a flokulantu do míchaného zásobníku. Třetí bylo používáno ke vtlačení roztoku kyseliny fosforečné do EC cel při jejich čištění.

3.3.1.4 Kalolis

Pro odvodňování vyprodukovaného kalu jsme používali kalolis značky Antares AKHR 400/25-00. Je tvořen 21 filtračními deskami s celkovou filtrační plochou 4,5 m²,

disponuje automatickým rozřazováním a hydraulickým uzavíráním desek. Na deskách byly použity polypropylenové filtrační plachetky PP25. Plnění probíhalo pomocí vzduchomembránového čerpadla Blagdon BB25, určeného pro tlak 10 bar. Maximální objem kalu zadržného mezi deskami byl 58 l.

3.3.2 Umístění na lokalitě

Poloprovozní EC jednotka byla z důvodu snadného převozu umístěna v transportním kontejneru, druhý kontejner obsahoval kalolis a kompresor na výrobu stlačeného vzduchu, nezbytného pro provoz vzduchomembránových čerpadel. Oba kontejnery byly po převozu na lokalitu vzájemně propojeny potřebnými rozvody vody, elektřiny a stlačeného vzduchu. Zároveň byly připojeny k místní rozvodné síti elektrické energie a byla instalována potrubí pro přívod kontaminované vody z vrtu a odvod vyčištěné vody do poslední kontrolní nádrže o objemu 1 m³ a následně na místní ČOV a do recipientu.

Na přívodu vody z vrtu byl instalován vodoměr pro přesné určení množství odčerpané vody, kromě toho byla v pravidelných intervalech měřena výška hladiny podzemní vody ve vrtu. Pro představu o spotřebovaném množství elektrické energie byly oba kontejnery vybaveny elektroměrem, další elektroměr byl instalován v hlavním rozvaděči, společném pro oba kontejnery.

Oba kontejnery byly po dohodě s firmou Velobel umístěny na zpevněné betonové ploše těsně vedle vrtu HSV-13 (Obr. 8).



Obr. 8: Umístění kontejnerů se zařízením. Pravý kontejner obsahuje poloprovozní EC jednotku, v levém se nachází kalolis a kompresor. Zcela vpravo je vidět vrt HSV-13.

3.4 METODIKA TESTOVÁNÍ

Testování poloprovozní EC jednotky probíhalo po dobu čtyř týdnů. Nepočítali jsme se zcela kontinuálním provozem, protože zejména zpočátku nebylo možné ponechat zařízení v provozu přes noc bez trvalé přítomnosti obsluhy.

Nejprve jsme se zabývali optimalizací dávkování vápna a flokulantu vzhledem k vlastnostem podzemní vody. Dále bylo nezbytné stanovit přepočet počtu otáček peristaltického čerpadla na průtok (a tedy dávkované množství) dané kapaliny. Poté bylo nutné otestovat dávkování vloček železa z elektrod do kontaminované vody při různém protékajícím proudu a porovnat nadávkované množství s teoretickým dávkováním vypočteným pomocí Faradayova zákona. Považovali jsme též za důležité provést kontrolní srážecí experiment realizovaný změnou pH ve vzorku podzemní vody přidáním vápna a zjištěním, jaké množství kovů se vysráží bez použití EC.

V rámci testování dlouhodobého provozu EC jednotky jsme museli nalézt vhodný systém proplachů a čištění EC cel, kterým hrozilo zanášení vedoucí k poklesu účinnosti elektrokoagulace. Provozovali jsme vždy pouze jednu z EC cel, druhou jsme ponechávali jako záložní. Také jsme po celou dobu čerpání kontaminované vody sledovali hladinu podzemní vody ve vrtu a obsah sledovaných kovů ve vstupní vodě.

V průběhu testovací kampaně jsme se snažili s vyčištěnou vodou plnit limity pro vypouštění do recipientu, uvedené v Tab. 3. Limity byly stanoveny příslušným vodoprávním úřadem podle zákona č. 254/2001 Sb. (§ 38) zároveň s vydáním povolení na vypouštění odpadních vod do vod povrchových pro firmu Velobel s. r. o. V případě nesplnění limitů (například při spouštění nebo odstavování jednotky) jsme vodu odváděli na podnikovou ČOV.

Tab. 3: Limitní obsahy kovů a pH ve vodách vypouštěných do recipientu.

	Cr ⁶⁺	Cr _{celk}	Ni	pH
Koncentrace [mg/l]	<0,1	0,1	0,8	9

3.4.1 Dávkování vápna a flokulantu

Používali jsme anionický flokulant SOKOFLOK 26, ze kterého jsme připravovali 0,03% roztok rozpuštěním 40 g práškového flokulantu do 150 l užitkové vody. Roztok jsme připravovali v zásobníku flokulantu s lopatkovým míchadlem pomalým přisypáváním práškového flokulantu do míchaného objemu vody. Míchání bylo na dobu zhruba 1 hodiny zvýšeno z obvyklých 80 RPM na 200 RPM kvůli snazšímu rozpuštění flokulantu. Flokulant jsme přidávali v

míchaném zásobníku do čištěné vody pro lepší agregaci a sedimentaci vloček kalu. Dávkovali jsme ho pomocí peristaltického čerpadla, jehož otáčky jsme nastavovali v rozsahu 6 – 40 RPM podle kvality vyčištěné vody v sedimentační nádrži.

Roztok vápenného mléka jsme připravovali o koncentraci 17 % rozpuštěním 30 kg vápenného hydrátu ve 150 l užitkové vody. Abychom zajistili dostatečné rozpuštění, roztok jsme nejprve intenzivně míchali stavebním dvouvřetenovým míchadlem, až poté jsme uvedli do provozu malé kotvové míchadlo s konstantními otáčkami 57 RPM, které bránilo sedimentaci vápenného hydrátu. Roztok sloužil k úpravě pH čištěné vody. Dávkovali jsme ho opět pomocí peristaltického čerpadla do míchaného zásobníku, otáčky jsme nastavovali v rozsahu 5 – 15 RPM. Dávkování jsme regulovali operativně podle aktuálního pH, měřeného za míchaným zásobníkem.

Na začátku jsme provedli kalibraci peristaltických čerpadel pro dávkování roztoku flokulantu a vápenného mléka, abychom byli schopni nastavit požadovaný průtok dávkovaného činidla. Ke kalibraci jsme použili roztoky o stejných koncentracích, s jakými jsme pracovali po zbytek testovací kampaně. Vždy jsme nastavili konkrétní hodnotu otáček čerpadla, příslušný roztok jsme nechali čerpat do odměrné nádoby a měřili jsme čas potřebný k nadávkování přesně 1 litru roztoku. Přepočtem jsme určili průtok v jednotkách l/hod. Postup jsme opakovali v určeném rozsahu otáček zvlášť pro flokulant (5 – 120 RPM) a zvlášť pro vápenné mléko (5 – 20 RPM).

3.4.2 Dávkování železa elektrodami

Potřebovali jsme znát skutečné množství železných iontů, dávkovaných do kontaminované vody při různých nastavených hodnotách elektrického proudu, a zajímalo nás, zda dávkování odpovídá Faradayovu zákonu.

První sadu vzorků jsme odebrali v době, kdy byly elektrody uvnitř čisté a dávkovaly spolehlivě. Nastavili jsme průtok vody celami na hodnotu 340 l/s, elektrický proud jsme nastavili na hodnotu 10 A a počkali asi 5 minut, aby se dávkování železa stabilizovalo. Poté byl z kohoutu těsně za příslušnou EC celou odebrán vzorek a ihned stabilizován 1 ml 65% HNO_3 . Zároveň jsme zaznamenali aktuální hodnotu napětí mezi elektrodami. Postup byl opakován s odlišnými hodnotami elektrického proudu. Proud jsme navyšovali po 10 A až do hodnoty 70 A.

Stejným postupem za stejných experimentálních podmínek jsme odebrali ještě jednu sadu vzorků, a to ve chvíli, kdy elektrody dávkovaly železo nedostatečně, protože byly zanesené

kompaktní vrstvou úlomků magnetitu a dalších oxidů a hydroxidů železa. Všechny vzorky na dávkování železa jsme nechali analyzovat v laboratoři na zařízení ICP-OES.

Teoretické množství dávkovaného železa jsme vypočítali z Faradayova zákona, kde m představuje hmotnost rozpuštěného materiálu anody, I elektrický proud, t dobu elektrolýzy, M molární hmotnost materiálu anody, z počet elektronů vyměněných při reakci a F Faradayovu konstantu[48]:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

Tuto rovnici můžeme pozměnit do následujícího tvaru, kde c_m představuje hmotnostní koncentraci rozpuštěného materiálu anody, Q_v objemový průtok vody EC celou, ostatní značky zůstávají stejné:

$$c_m = \frac{I \cdot M}{Q_v \cdot z \cdot F}$$

Pokud předpokládáme uvolňování pouze Fe^{2+} iontů a za z tedy dosadíme hodnotu 2, snadno spočítáme teoretické nadávkované množství železa.

3.4.3 Kontrolní srážecí experiment

Pomocí kontrolního srážecího experimentu jsme usilovali o odlišení vlivu procesu elektrokoagulace a vlivu hydroxidického srážení na odstranění toxických kovů z vody. Zároveň jsme chtěli ověřit, že kontaminaci podzemní vody nelze odstranit pouze srážecím procesem s použitím hydroxidu vápenatého.

Experiment byl realizován odebráním 1 litru kontaminované vody ze vstupní nádrže a přidáním 30 ml 17% roztoku hydroxidu vápenatého a 25 ml 0,03% roztoku flokulantu. Vzorek byl 1 minutu rychle míchán (60 RPM) a pak 10 minut pomalu míchán (10 RPM). Nakonec byl ponechán 1 hodinu sedimentovat a byly odebrány vzorky na rozbor.

3.4.4 Monitoring vrtu a vstupní vody

V průběhu testování EC jednotky byla kontaminovaná voda čerpána z vrtu HSV-13 na pozemku firmy Velobel s. r. o. Po celou dobu našeho působení na lokalitě jsme sledovali vliv čerpání na výšku hladiny podzemní vody a na obsah kontaminantů v čerpané vodě.

Hladinu podzemní vody (HPV) jsme měřili akustickým hladinoměrem minimálně jednou denně, nejčastěji dvakrát denně (ráno a večer), v případě intenzivního provozu technologie, a tedy i intenzivního čerpání vody, vícekrát za den.

Za účelem monitoringu obsahu kontaminantů ve vstupní vodě jsme jednou až dvakrát denně odebírali vzorky vody ze vstupní nádrže. Sledovali jsme obsah chromu (Cr^{6+} i Cr_{celk}) jakožto hlavního zájmového kontaminantu, dále obsah niklu, jehož vstupní koncentrace výrazně převyšovala vstupní koncentraci chromu, a okrajově i manganu a zinku. Abychom zjistili, zda EC technologie s použitím železných elektrod neobohacuje vodu na výstupu významným množstvím železa, sledovali jsme i vstupní koncentraci železa. Data nám pak sloužila k porovnání s výstupní koncentrací tohoto netoxického kovu.

3.4.5 Dlouhodobý provoz EC jednotky

EC jednotku jsme na lokalitě testovali po dobu čtyř týdnů a v jejich průběhu jsme shromáždili velké množství dat. Plánovali jsme nejprve testovat diskontinuální provoz s přestávkami během noci a až po optimalizaci všech parametrů procesu vyzkoušet delší časové úseky. Byli jsme omezeni vydatností čerpaného vrtu, testování jsme měli v úmyslu na nezbytnou dobu přerušit, pokud poklesne HPV pod 5 m (z původních 3 m).

Pro čištění EC cel od případných usazenin, vznikajících během provozu, jsme na začátku zvolili proplachy kyselinou fosforečnou, naředěnou na 4% roztok. Kyselinu jsme vtlačeli do EC cel pomocí peristaltického čerpadla v množství 25 l, ponechali jsme ji působit po dobu 1 hodiny a následně vypláchli 50 l užitkové vody zpět do barelů. Použitého roztoku kyseliny jsme se zbavovali na podnikové ČOV. Uvedenou metodu čištění cel jsme museli ověřit v praxi a případně optimalizovat.

V plánu testování byly dostatečné časové rezervy pro případ poruch a odstávek technologie, nutných oprav a drobných změn v rámci EC jednotky.

3.4.6 Kal a filtrát z kalolisu

Kal, který se usazoval v sedimentační nádrži jsme podle potřeby vypouštěli ventilem ve spodní části nádrže do kalolisu v sousedním kontejneru. V kalolisu byl kal zachytáván filtračními plachtami. Ze zařízení vytékal filtrát, jehož kvalitu jsme monitorovali, a podle výsledků mohl být odváděn buď do recipientu, nebo na podnikovou ČOV. Jakmile se plachetky kalolisu zaplnily, v zařízení vzrostl tlak, což signalizovalo potřebu kalolis vyprázdnit. Kal byl podroben definované zkoušce vyluhovatelnosti podle vyhlášky 294/2005 Sb. [55], která určuje jeho příslušnost na konkrétní typ skládky odpadu.

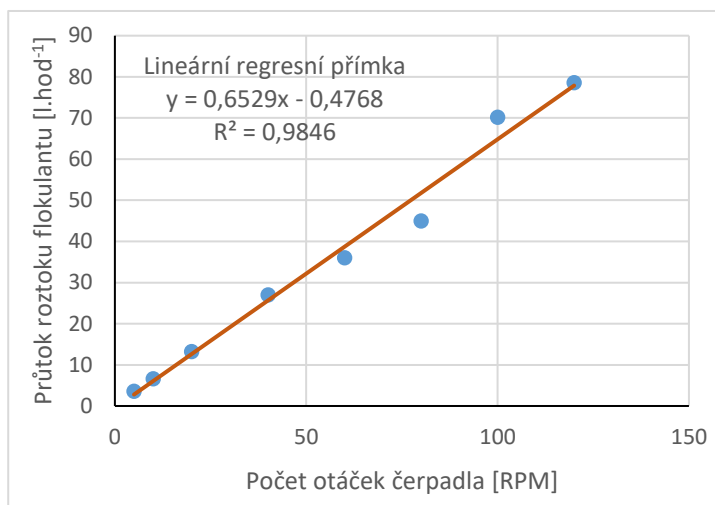
3.5 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.5.1 Dávkování vápna a flokulantu

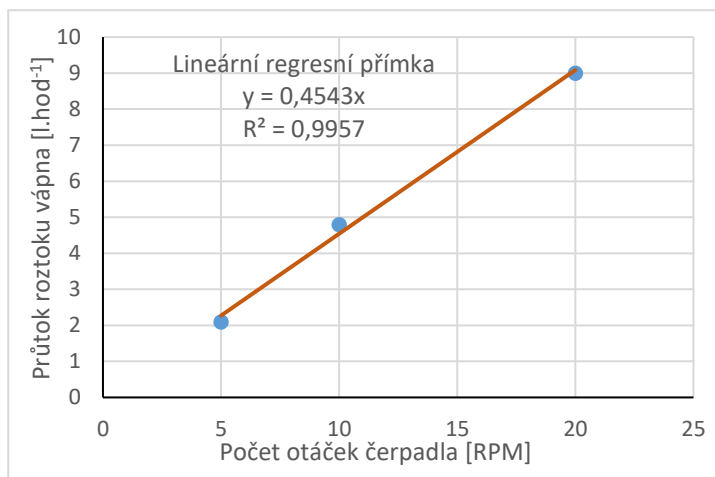
Experimentálně zjištěné průtoky při různých otáčkách peristaltického čerpadla jsou graficky znázorněny pro roztok flokulantu na Obr. 9 a pro roztok vápna na Obr. 10. Pro snazší přepočty je hodnotami vedena lineární regresní přímka, jejíž vzorec je uveden v grafu. Uvedené hodnoty odpovídají 0,03% roztoku flokulantu a 17% roztoku vápna. Při odlišné koncentraci by měl roztok jinou hustotu a viskozitu a dávkování by se lišilo.

Dávkování flokulantu jsme v prvních dnech testování nastavili na hodnotu 6 RPM, tedy 3,4 l/hod. To při průtoku čištěné vody 200 l/hod odpovídá spotřebě 17 l flokulantu na 1 m³ vyčištěné vody. Uvedené dávkování se osvědčilo jako dostatečné, což jsme usoudili na

základě vizuální kontroly vznikajících vloček kalu a úspěšnosti celého procesu (podrobněji v následujících kapitolách). Nízké otáčky však technicky nezvládalo peristaltické čerpadlo. Během 20 hodinového nepřetržitého provozu EC jednotky přestalo pracovat. Poté jsme otáčky zvýšili na 10 RPM (6,1 l/hod), při kterých čerpadlo již pracovalo bez problémů. Odpovídajících 30,5 l flokulantu na 1 m³ vody (při průtoku 200 l/hod) je jistě naddimenzováno, nicméně v pozdějších fázích testování jsme průtok vody zvyšovali až na 400 l/hod, kdy na 1 m³ vody připadalo už jen 15,3 l flokulantu. Uvedená hodnota byla stále ještě dostatečná.

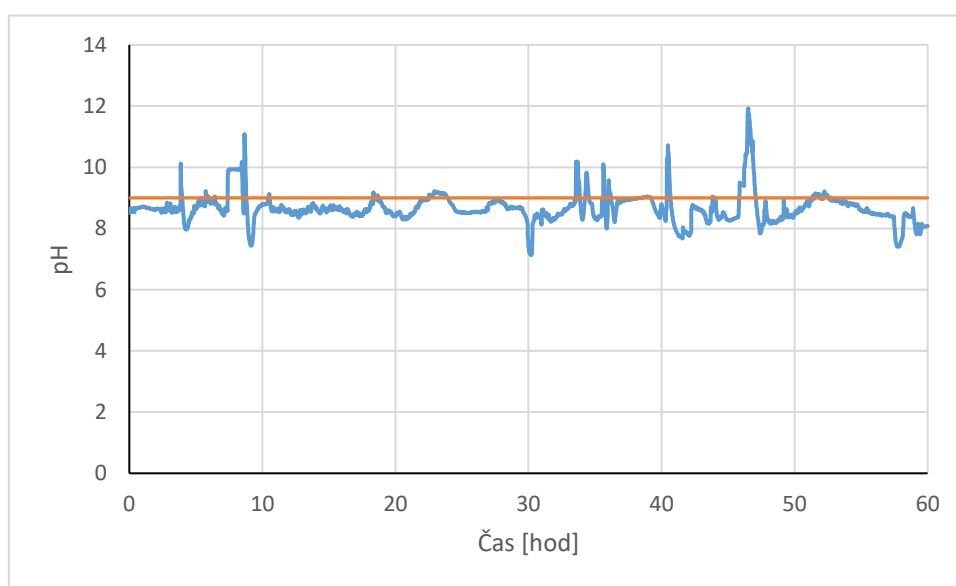


Obr. 9: Kalibrace dávkování flokulantu peristaltickým čerpadlem. Experimentálně zjištěný přepočet otáček čerpadla na objemový průtok 0,03% roztoku flokulantu.



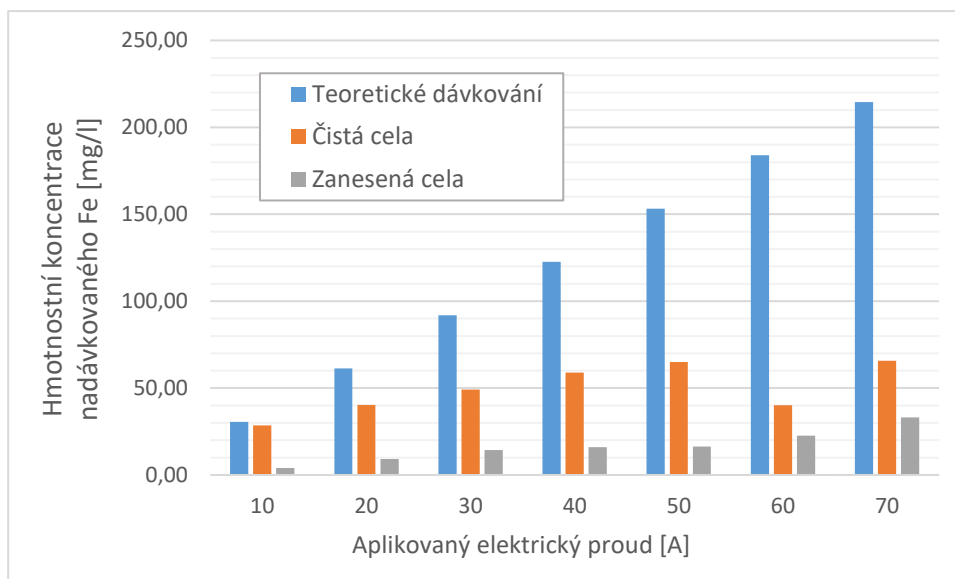
Obr. 10: Kalibrace dávkování vápna peristaltickým čerpadlem. Experimentálně zjištěný přepočet otáček čerpadla na objemový průtok 17% roztoku vápna.

Dávkování vápna se ukázalo jako více problematické. Regulovali jsme jej operativně dle aktuálního pH měřeného čidlem v potrubí za míchaným zásobníkem s cílem udržet pH mezi 8 a 9. Při nižším pH nebylo dostatečně efektivní odstranění niklu, naopak vyšší pH vedlo k nesplnění limitu pro vodu vypouštěnou do recipientu. Otáčky čerpadla jsme většinou nastavovali v rozmezí 3 – 10 RPM, což odpovídá 1,4 – 4,5 l/hod, ale někdy jsme ho i zcela vypínali. Na grafu na Obr. 11 jsou znázorněny výkyvy čidlem měřeného pH, způsobené nedostatečnou možností regulace, opomenutím zapnutí či vypnutí dávkování vápna, případně dočasnou nepřítomností obsluhy a tím nemožností okamžitě reagovat na změnu pH. Ovšem ani výkyvy takového rozsahu ještě nemusejí znamenat provozní problém, protože čištěná voda proudí potrubím s čidlem do sedimentační nádrže o objemu 3,3 m³, kde dojde k promísení vody a vyrovnání pH. Rozhodující hodnota pH je až na výstupu ze sedimentační nádrže. Zde pH nikdy nekleslo pod 8,3. Nejvyšší naměřená hodnota, 11,2, pochází ze vzorku odebraného ráno po celonočním nepřetržitém provozu, během kterého nebylo dávkování vápna regulováno. To svědčí o nedostatečnosti stávajícího systému dávkování vápna. Nejvhodnějším řešením by pravděpodobně byla jeho automatizace, kdy by se dávkování řídilo přímo aktuální hodnotou z pH čidla.



Obr. 11: Grafické znázornění časového průběhu pH za míchaným zásobníkem. Oranžová linka znázorňuje limitní pH 9. Na ose x hodiny provozu s vynechanými přestávkami.

3.5.2 Dávkování železa elektrodami



Obr. 12: Grafické porovnání dávkování Fe (1) teoretického podle Faradayova zákona, (2) skutečného za použití čisté EC cely a (3) zanesené EC cely.

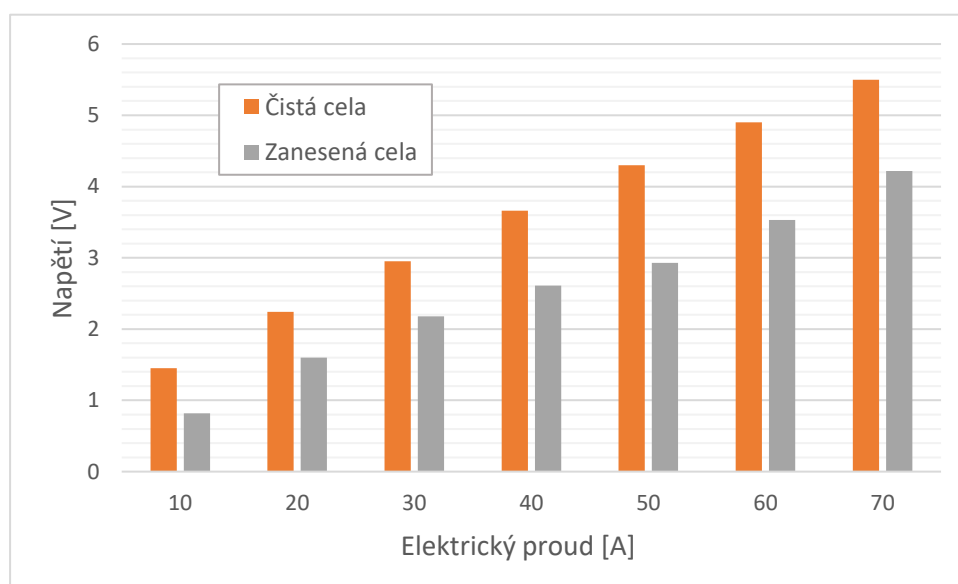
Při odběru vzorků na dávkování Fe z čisté cely bylo pH vstupní vody 4,5, konduktivita 3,33 mS/cm a teplota 18,3°C. Při použití zanesené cely bylo pH vstupní vody 4,4, konduktivita 3,34 mS/cm a teplota 18,6°C.

Výsledky analýzy vzorků na dávkování Fe elektrodami při různých hodnotách aplikovaného el. proudu jsou shrnuty v grafu na Obr. 12. Patrná je vzestupná tendence při zvyšujícím se proudu při dávkování čisté i zanesené cely. To odpovídá závěrům z literatury[47], [48], [50]. Vymyká se jen hodnota dávkování čisté cely při 60 A. Její odlišnost bude pravděpodobně způsobena nesprávným odebráním vzorku, případně jeho nedostatečným okyslením a následným vysrážením Fe v pevné formě. Ostatně je dobré si uvědomit, že tento experiment je zatížen určitou nejistotou pramenící z nehomogenního rozložení vloček Fe ve vodě při odebírání vzorků. Pro eliminaci této nejistoty a získání přesnějších výsledků bychom museli zvolit jiný způsob odběru vzorků nebo odebírat větší množství naráz. Pro naše potřeby ovšem toto orientační zjištění dostačovalo, protože jsme stejně během testování EC jednotky museli počítat s tím, že se dávkování Fe bude měnit v důsledku postupného zanášení a následného čištění elektrod.

Na první pohled rovněž vidíme výrazně nižší reálné dávkování, než jaké předpovídá Faradayův zákon. Čistá cela dosahuje při 10 A 93 % teoretického maxima podle Faradaye, při 70 A už jen 31 %, přičemž tendence poměru je setrvale sestupná. Faradayovu zákonu relativně odpovídá dávkování pouze při 10 A. Za nižší dávkování může být zodpovědný nějaký dosud

neobjasněný pasivační mechanismus, který bude pravděpodobně souviset s chemickým složením použité vody.

Zanesená cela dávkovala Fe mnohem méně než čistá cela. Poměr dávkování čisté a zanesené cely se se stoupajícím el. proudem zvyšoval od 14 % při 10 A až po 50 % při 70 A. Že došlo k takto masivnímu zanesení cely a tím i snížení dávkování Fe a snížení účinnosti procesu EC jsme poznali vizuální kontrolou vloček Fe ve vzorku odebraném hned za EC celami, případně za rychle míchanou nádrží. Dalším indikátorem byl pokles napětí mezi elektrodami při stejné hodnotě proudu, jak je patrné i z Obr. 13, kde jsou použity hodnoty zjištěné při odběru vzorků na dávkování Fe. To bylo zřejmě způsobeno ucpáním prostoru mezi elektrodami úlomky pevných oxidů a hydroxidů železa a vytvořením zkratového proudu.



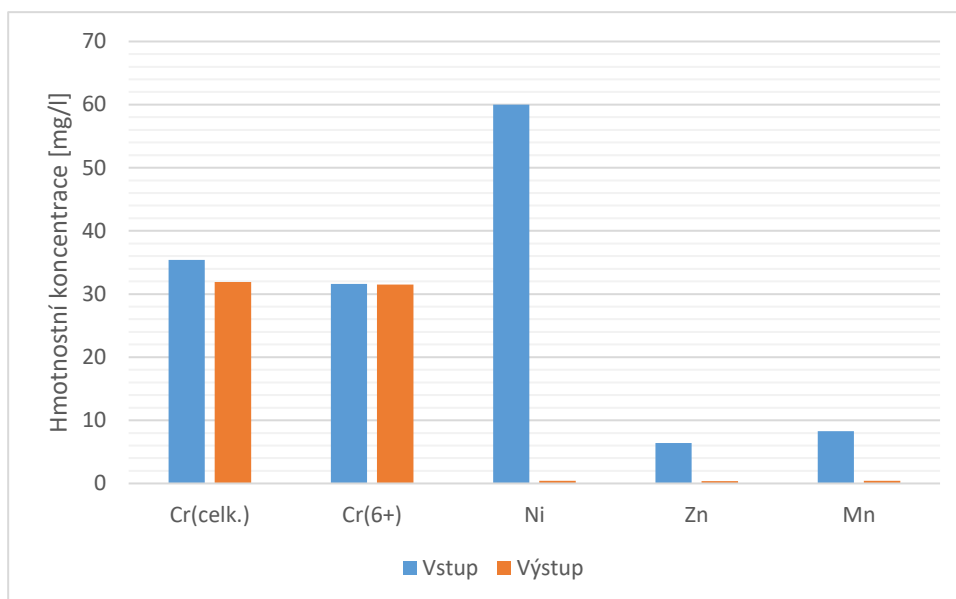
Obr. 13: Grafické znázornění velikosti napětí v závislosti na el. proudu u čisté a zanesené EC cely, data byla zaznamenána při odběru vzorků na dávkování Fe.

3.5.3 Kontrolní srážecí experiment

Kontrolní experiment na srážení toxických kovů z kontaminované vody pouze pomocí vápenného hydrátu a flokulantu byl proveden s vodou ze vstupní nádrže o pH 4,3 a konduktivitě 3,76 mS/cm. Do 1 l vody bylo přidáno 30 ml 17% roztoku hydroxidu vápenatého a 25 ml 0,03% roztoku flokulantu, po míchání a sedimentaci byly odebrány vzorky a změřeno pH, které bylo 12,1. Výsledky jsou zobrazeny v grafu na Obr. 14.

Z výsledků je patrné, že srážení vápnem prakticky nemá vliv na obsah Cr^{6+} . Obsah Cr_{celk} se srážením snížil právě jen o Cr^{3+} , který vysrážet lze. Ostatní kovy (Ni, Zn, Mn) byly změnou pH odstraněny s účinností 94 – 99,9 %, což je pozoruhodné zejména u Ni, jehož vstupní koncentrace dosahovala 60 mg/l. Nutno ovšem podotknout, že pH 12,1 je podstatně vyšší než pH, při kterém

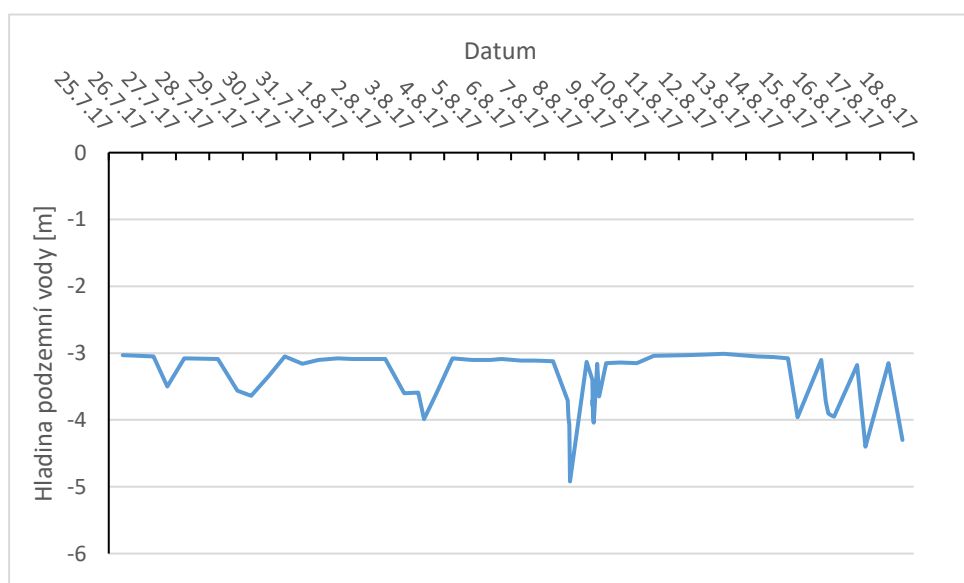
jsme běžně pracovali. Experiment prokázal, že výsledky testování odstraňování Cr^{6+} elektrokoagulací nebudou zkresleny jeho srážením díky zvýšení pH během procesu. Zároveň potvrdil, že pro úplnou dekontaminaci vody je samotné srážení nedostatečné.



Obr. 14: Grafické vyjádření výsledků experimentu na srážení toxických kovů z vody pomocí vápenného hydrátu. Původní obsah kovů ve vodě modře, obsah po přidání vápna a flokulantu oranžově. Počáteční pH 4,29, konečné pH 12,07.

3.5.4 Monitoring vrtu a vstupní vody

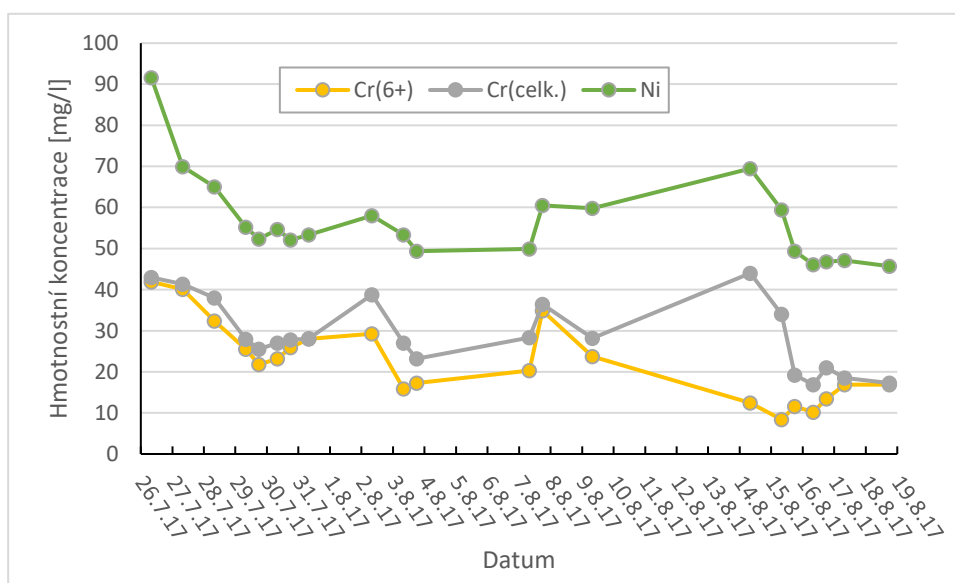
Výsledky pravidelných měření HPV jsou zobrazeny v grafu na Obr. 15. Vydutnost zvoleného vrtu pokrývala potřeby testování zcela dostatečně. Kritické HPV -5 m jsme se přiblížili pouze ve večerních hodinách 7. 8., kdy po celodenním čerpání klesla HPV až na -4,92. Přispělo



Obr. 15: Monitoring výšky hladiny podzemní vody v průběhu testování EC jednotky.

k tomu rovněž déletrvající suché a horké počasí. Nicméně po noční odstávce voda ve vrtu opět vystoupala k hodnotě 3,13 m.

Časový průběh koncentrací toxických kovů ($\text{Cr}_{\text{celk.}}$, Cr^{6+} a Ni) ve vodě čerpané z vrtu HSV-13 je uveden v grafu na Obr. 16. Z grafu je patrný u všech třech parametrů lehce sestupný trend, ovšem ne příliš výrazný a přerušovaný opětovnými vzestupy koncentrací, které časově odpovídají různým potížím s technologií či delším přerušením provozu. V době od 30. 7. do 2. 8. jsme řešili zanesené EC cely, které „špatně dávkovaly“. Nejprve jsme se snažili je „rozdávkovat“ použitím vyššího elektrického proudu, nakonec jsme je museli demontovat a mechanicky vyčistit. Po tu dobu jsme vodu z vrtu čerpali jen minimálně. Další nárůsty koncentrací odpovídají přerušení testování na víkend 5. – 6. 8. a pak potížím s výpadkem řídicí PLC jednotky, po kterém následovalo čekání na příjezd technika, který problém vyřešil, to se odehrálo 9. – 10. 8., navíc byl provoz přerušen i o nadcházejícím víkendu 12. – 14. 8. V případě souvislejšího a plynulejšího provozu čerpání kontaminované vody a jejího čištění můžeme předpokládat, že by pokles koncentrace toxických kovů byl výraznější a plynulejší, a to zejména díky dotaci méně kontaminované vody z okolí vrtu.



Obr. 16: Graf koncentrací sledovaných kovů ve vstupní vodě z vrtu HSV-13 v průběhu testování technologie.

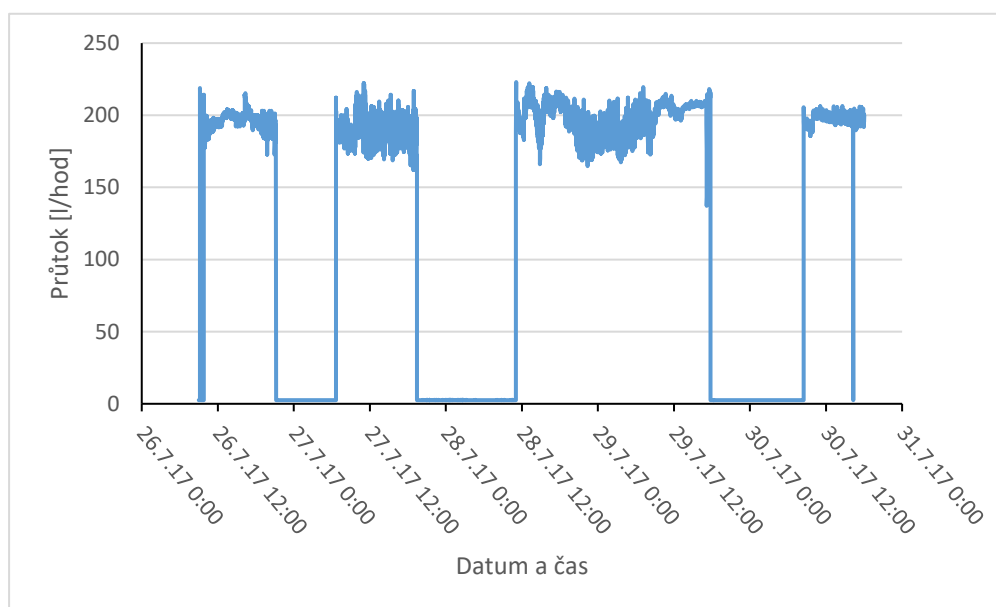
3.5.5 Dlouhodobý provoz EC jednotky

Pro ilustraci dlouhodobého provozu EC jednotky, výsledků testování a dosažené účinnosti odstranění toxických kovů z kontaminované vody jsem vybrala dva úseky provozu (testovací fáze). První zahrnuje celkem 65 hodin provozu a končí úplným zanesením EC cel, druhá

představuje 70 hodin provozu ke konci testování s vylepšeným systémem proplachů. V obou případech byl provoz přerušován regenerací cel, nočními přestávkami apod., nicméně v grafických znázorněních obsahu kovů ve vyčištěné vodě budu tyto přestávky v činnosti pro přehlednost vypouštět a na časové ose uvádět hodiny provozu EC jednotky.

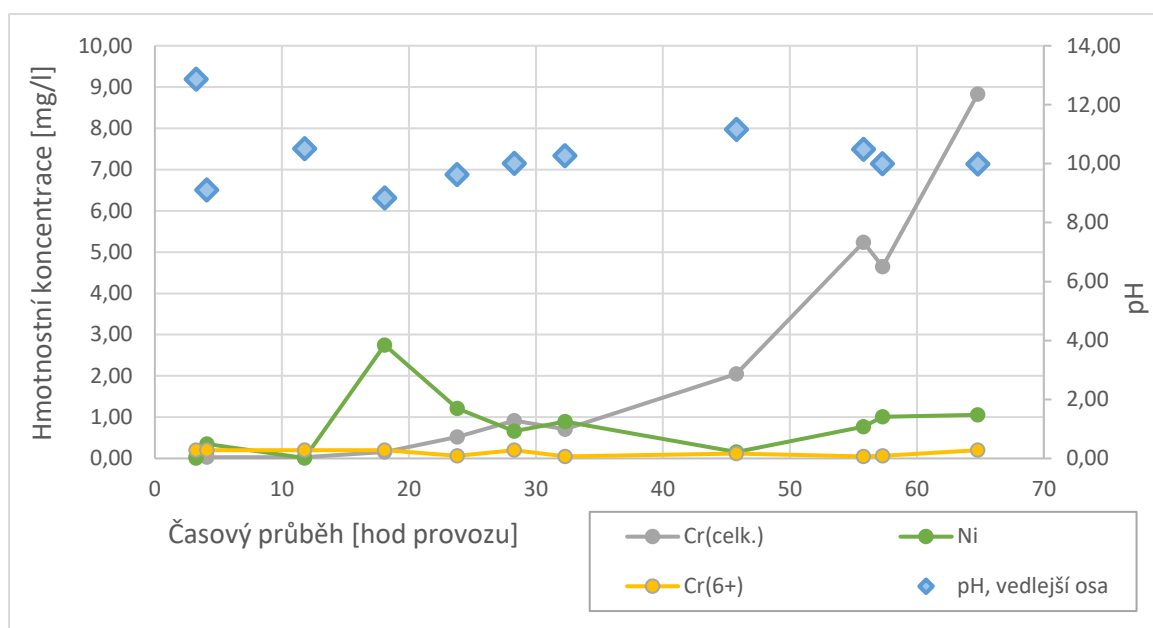
3.5.5.1 1. testovací fáze

1. testovací fáze probíhala ve dnech 26. 7. – 30. 7. a zahrnuje celkem 65 hodin provozu. Z toho 28,5 hod připadá na celu A, na celu B pak 36,5 hod. Průtok byl po celou dobu udržován na hodnotě 200 l/hod, resp. kolem ní kolísal v důsledku pulzů vzduchomembránového čerpadla, jak je vidět z grafu na Obr. 17. Z něj jsou patrné i přestávky v provozu a pak dlouhý nepřetržitý provoz po dobu 31 hodin ve dnech 28. – 29. 7., z toho nejprve 20,5 hod na celu A a po jejím zanesení ještě 10,5 hod na celu B. Další den jsme se pokoušeli obnovit dávkování obou cel, ale to se nám nezdařilo a museli jsme přistoupit k jejich demontáži a mechanickému vyčištění.



Obr. 17: Graf průtoku vody EC jednotkou 26. 7. - 30. 7.

Na elektrody jsme nejprve vložili el. proud 45 A, který při průtoku vody 200 l/hod teoreticky odpovídá množství dávkovaných iontů Fe 234 mg/l. Tato hodnota byla zvolena jako 5,5násobek vůči $Cr_{celk.}$ a 1,5násobek vůči sumární koncentraci sledovaných kovů v podzemní vodě. V průběhu provozu EC jednotky se toto dávkování ukázalo jako nadbytečné a proud byl po 15 hodinách snížen na 35 A.



Obr. 18: Graf obsahu Cr_{celk} , Cr^{6+} a Ni ve vyčištěné vodě v průběhu času v testovací fázi 1. Na vedlejší svislé ose vyneseno pH vyčištěné vody.

V grafu na Obr. 18 jsou zobrazeny koncentrace Cr_{celk} , Cr^{6+} a Ni ve vyčištěné vodě v průběhu 1. testovací fáze. Pro přehlednost jsou na časové ose pouze hodiny provozu s vypuštěnými přestávkami. Pro doplnění jsou na vedlejší svislé ose vyneseny hodnoty pH, naměřené v příslušných vzorcích vyčištěné vody. Vzorky jsme odebrali ze sedimentační nádrže, pouze první tři pocházejí z míchaného zásobníku, protože v sedimentační nádrži tou dobou ještě nebyl dostatek vody k odběru vzorku. Zhruba od 45. hodiny provozu je nápadný prudký nárůst koncentrace Cr_{celk} až k hodnotě 8,83 mg/l v posledním vzorku, způsobený zřejmě zanesením elektrod, a tedy špatným dávkováním Fe. Přesto stále docházelo k účinné redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} , protože koncentrace Cr^{6+} za celou dobu nepřesáhla hodnotu 0,2 mg/l. Koncentrace niklu koreluje více s aktuálním pH než s dávkováním Fe. Nejvyšších hodnot (2,75 mg/l) dosahuje v 18. hodině při poklesu pH na 8,84 a ke konci testovací fáze stále nepřesahuje 1,1 mg/l. To odpovídá zjištění z rešerše (kapitola 2.3.5), že odstranění Ni je mnohem více závislé na pH než odstranění Cr[48], [50]. Účinnost odstranění Cr^{6+} byla během 1. testovací fáze 99,1 – 99,9 %, v případě Cr_{celk} 67,3 – 99,9 % a v případě Ni 98 – 100 %. Na výstupu koncentrace zinku nepřekročila 0,04 mg/l a koncentrace manganu byla do 1 mg/l.

Na zanesení elektrod nás mohla upozornit vizuální kontrola dávkovaných vloček ve vzorku odebraném za EC celou (na Obr. 19 ukázka úspěšně dávkovaného Fe). Takovou kontrolu jsme většinou prováděli na základě podezření vyvolaného náhlým poklesem napětí v cele o 1 až 2 V. Jako poněkud nešťastná se ukázala skutečnost, že PLC jednotka zaznamenávala hodnoty napětí v celách pouze jako celá čísla, protože potom jsme měli potíže zpětně přesně určit čas, kdy začalo

docházet k poklesu napětí a cela přestala správně dávkovat. Snížení napětí bylo zřejmě způsobeno ucpáním prostoru mezi elektrodami úlomky pevných oxidů a hydroxidů železa a vytvořením zkratového proudu. Pokles dávkování Fe byl v takovém případě značný, viz. kapitola 3.5.2.



Obr. 19: Ukázka velmi pěkně dávkovaných vloček železa. Podle zbarvení lze usuzovat, že již došlo k oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} (vločky Fe^{2+} mají zelenou barvu).

V této testovací fázi jsme EC cely při podezření na snížené dávkování Fe proplachovali 4% roztokem kyseliny fosforečné. Kyselinu jsme vtlačeli do EC cel pomocí peristaltického čerpadla v množství 25 l, ponechali jsme ji působit po dobu 1 hodiny a následně vypláchli 50 l užitkové vody zpět do zásobních barelů. Vzhledem k tomu, že žádná z cel nebyla schopna ani 40 h provozu, je účinnost této metody zjevně nedostatečná. V závěru testovací fáze jsme učinili neúspěšné pokusy o obnovení dávkování elektrod pomocí krátkodobé aplikace vysokého el. proudu (až

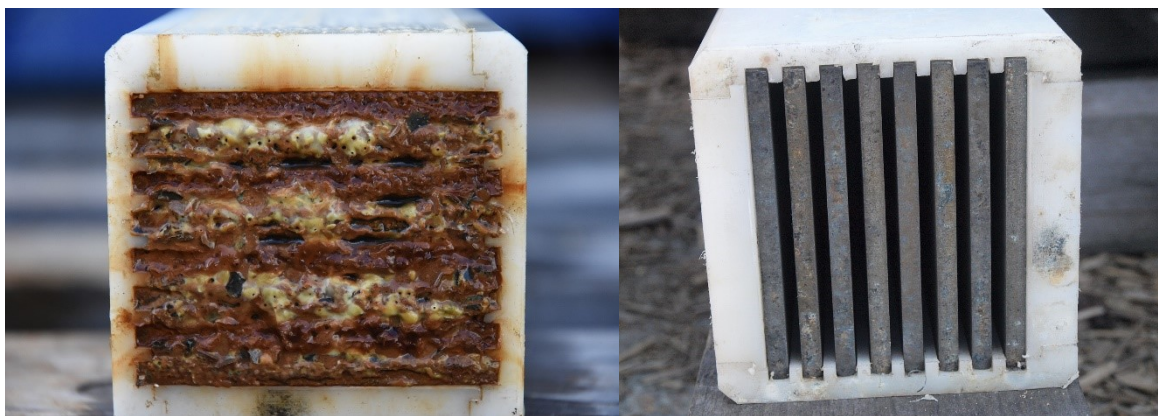


Obr. 20: Zanesený blok elektrod vyjmutý z kazety.

90 A), který mohl vést k rozbití filmů oxidů železa pokrývajících elektrodu. Nakonec nezbylo než EC cely rozebrat a manuálně zbavit všech usazenin. Ukázka stavu zanesení elektrod po ukončení testovací fáze 1 je na Obr. 20 - Obr. 22.



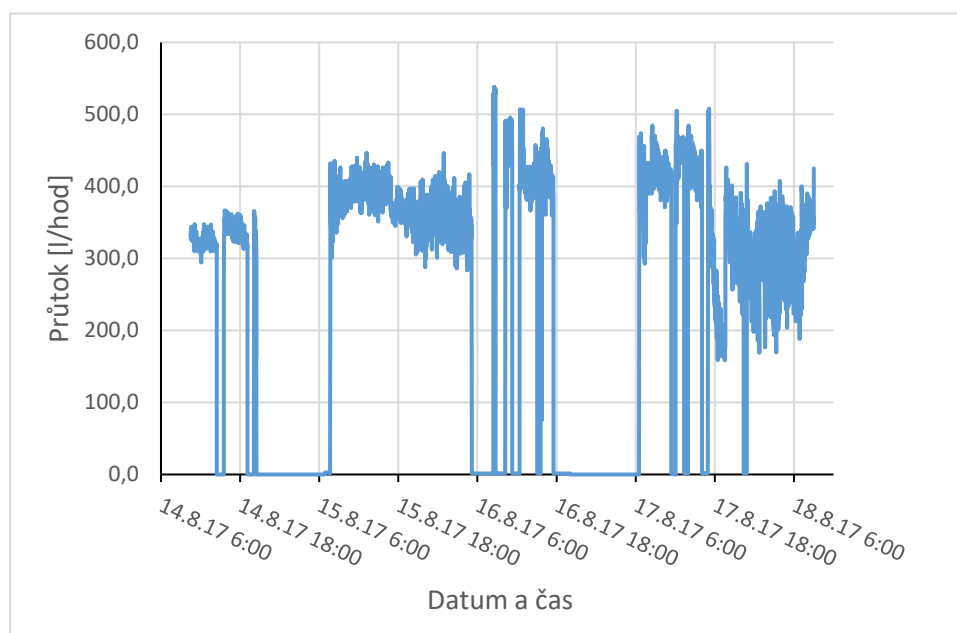
Obr. 21: Detail povrchu zanesené elektrody.



Obr. 22: Porovnání zanesené a čisté elektrodové kazety. Mezery mezi elektrodami v prvním případě prakticky zmizely.

3.5.5.2 2. testovací fáze

Jako 2. zde prezentovanou testovací fázi jsem vybrala období od 14. do 18. 8., kdy byla technologie v provozu po dobu 70 hodin, z toho celá A 16,5 hod a celá B 53,5 hod. V grafu na Obr. 23 je zobrazen průtok vody EC jednotkou. Jedná se pouze o průtok v době provozu EC, v grafu nejsou zobrazeny hodnoty vysokého průtoku vody bez aplikace el. proudu (jedna z metod čištění a regenerace cel, viz dále), resp. jsou zobrazeny jako nulové hodnoty, protože se nejedná o průtok

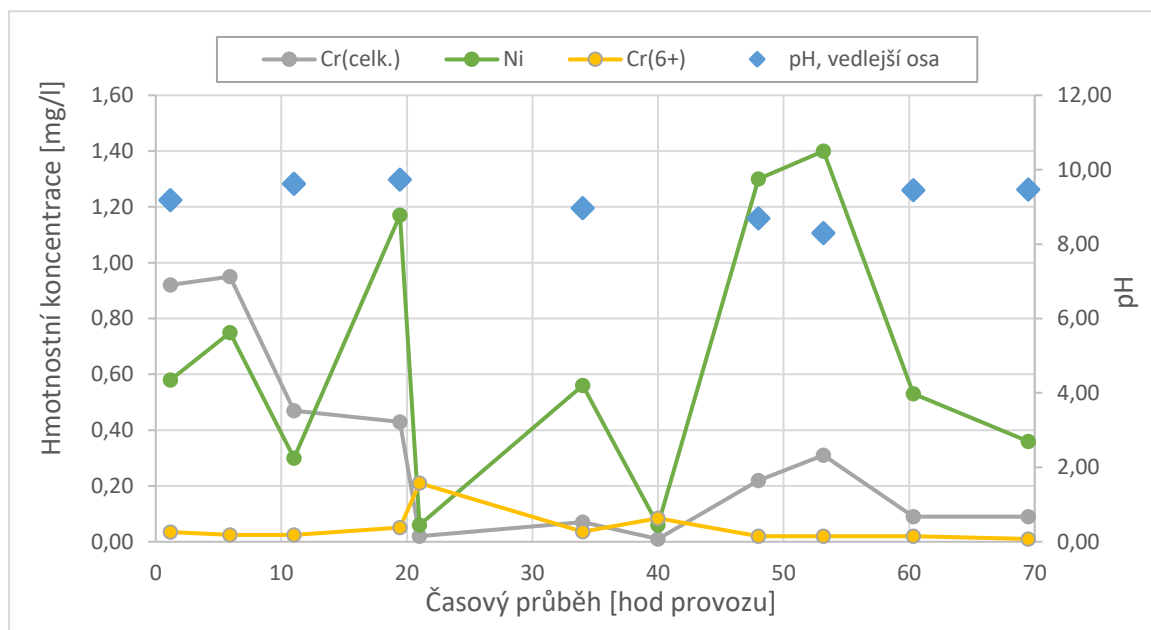


Obr. 23: Graf průtoku vody EC jednotkou 14. 8. – 18. 8.

celou EC jednotkou. Přestávky provozu jsme realizovali opět především v nočních hodinách. 14. 8. byl průtok nastaven na 340 l/hod, avšak jednalo se o 100 % výkonu menšího z obou vzduchomembránových čerpadel (kapacita 5 l/min), proto se ve větší míře projevovaly pulzy čerpadla a na grafu vidíme oscilaci mezi 300 a 350 l/hod. Večer toho dne došlo k poruše menšího

čerpadla, které jsme museli nahradit větším čerpadlem (kapacita 30 l/min). Poté jsme nebyli schopni jemnější regulace a průtok se pohyboval v rozmezí 350 – 450 l/hod, 17. – 18. 8. dokonce v rozsahu 200 – 400 l/hod.

El. proud jsme během 2. testovací fáze udržovali na hodnotě 45 A, ke zvýšení oproti 1. fázi jsme přikročili kvůli vyššímu průtoku kontaminované vody. Tato hodnota se prokázala jako dostatečná.



Obr. 24: Graf obsahu Cr_{celk} , Cr^{6+} a Ni ve vyčištěné vodě v průběhu času v testovací fázi 2. Na vedlejší ose je vyneseno pH příslušného vzorku, u třech vzorků nám bohužel údaj o pH chybí.

V grafu na Obr. 24 jsou zobrazeny koncentrace Cr_{celk} , Cr^{6+} a Ni ve vyčištěné vodě v průběhu 2. testovací fáze. Pro přehlednost jsou na časové ose pouze hodiny provozu s vypuštěnými přestávkami. Pro doplnění jsou na vedlejší svislé ose vyneseny hodnoty pH, naměřené v příslušných vzorcích vyčištěné vody. U třech vzorků nám bohužel údaje o pH chybí. Vzorky jsme odebrali ze sedimentační nádrže, pouze dva pocházejí z míchaného zásobníku. Výrazného úspěchu jsme dosáhli s odstraněním Cr^{6+} , jehož koncentrace za celou dobu nepřesáhla 0,05 mg/l. Zpočátku jsou patrné vyšší koncentrace Cr_{celk} (ovšem stále pod 1 mg/l), které mohly být způsobené nedostatečným vyprázdněním sedimentační nádrže po předcházejícím testování. Nejvyšší naměřená koncentrace Ni, 1,4 mg/l, opět koresponduje s poklesem pH na hodnotu 8,3. Účinnost odstranění Cr^{6+} byla během 2. testovací fáze 98,2 – 99,9 %, v případě Cr_{celk} 97,8 – 99,9 % a v případě Ni 97 – 99,9 %. Na výstupu koncentrace zinku nepřekročila 0,1 mg/l a koncentrace manganu byla do 0,88 mg/l. Koncentrace Fe na výstupu nepřevyšovala vstupní hodnoty.

Ze získaných dat vyplývá, že limitní hodnota pH 9 byla i v této testovací fázi překračována až na hodnotu 9,7, ovšem překročení nebylo tak razantní jako v 1. fázi, kdy dosáhla krátkodobého

maxima až 12,9 a nezřídka překračovala hodnotu 10. I tak jsme dávkování vápna, které je v největší míře zodpovědné za změny pH, považovali stále za nedokonalé a nedořešené.

Zatímco v testovací fázi 1 jsme proplachy cel prováděli pouze v reakci na již vzniklý problém s dávkováním, během fáze 2 jsme se o cely starali preventivně. Kromě již zmiňovaných proplachů kyselinou fosforečnou jsme zavedli proplachy vysokým průtokem vody v rozsahu 1000 až 1300 l/hod, většinou po dobu 30 až 60 minut. K tomu jsme používali kontaminovanou vodu ze vstupní nádrže, kterou jsme po průchodu celami odváděli nově vytvořeným propojením zpět do vstupní nádrže. Tímto způsobem jsme nespotřebovávali velké množství čisté vody (která by se navíc mohla při průchodu zanesenou celou kontaminovat), ani jsme neprodukovali nevyčištěnou kontaminovanou vodu, protože vodu použitou k proplachu jsme poté standardním způsobem zpracovali pomocí EC technologie. Pravda je, že se tímto způsobem teoreticky mohly usazeniny a úlomky oxidů železa dostávat při čištění takto použité vody zpět do cel. Nicméně jsme spoléhali na to, že hrubší materiál zůstane na dně vstupní nádrže a do systému znovu nevstoupí. Tyto proplachy jsme prováděli zhruba po čtyřech hodinách provozu. Předpokládali jsme, že odnosu usazenin pomůže též zvýšení průtoku při provozu EC ze 200 na až 450 l/hod.

Po 37 hodinách provozu cely B jsme ji opět museli rozebrat a provést vyčištění proudem vody z vysokotlakého čističe (tzv. „wapy“), nicméně provoz byl po celou dobu testovací fáze 2 vyrovnanější a stabilnější než během fáze 1. Tomu odpovídají i nižší obsahy sledovaných kovů ve vyčištěné vodě. Lze tedy usuzovat, že systém proplachů, používaný během fáze 2, se osvědčil



Obr. 25: Uspořádání EC cel. Kontaminovaná voda přitéká potrubím, které probíhá v pravé části snímku shora až k podlaze. Pak voda prochází vzhůru EC celami a teče vodorovnou částí potrubí doleva do rychle míchaného zásobníku, jehož část je vidět v levém horním rohu snímku. Podle polohy kohoutů je v tuto chvíli v provozu levá cela.

lépe. Mechanickému čištění elektrodové kazety jsme se ale stejně nebyli schopni vyhnout. Do budoucna by bylo vhodné uvažovat o jiné konstrukci kazet, která by byla k zanášení odolnější. Možná by pomohla i malá změna uspořádání EC cel, za stávající situace jimi totiž voda protékala zespoda nahoru (Obr. 25), což jistě znesnadňovalo odnos pevných částic a přispívalo k jejich ukládání v celách.

3.5.6 Kal a filtrát z kalolisu

Tab. 4: Obsah toxických kovů ve filtrátu z kalolisu v průběhu 1. testovací fáze.

Datum	Zn [mg/l]	Ni [mg/l]	Mn [mg/l]	Cr _{celk} [mg/l]	Cr ⁶⁺ [mg/l]	pH
28. 7.	<0,01	0,06	0,01	<0,01	0,2	9,5
29. 7.	<0,01	0,03	<0,01	4,20	0,17	10,2
30. 7.	<0,01	0,03	<0,01	8,40	0,99	9,6

V Tab. 4 jsou uvedeny výsledky analýzy vzorků filtrátu z kalolisu, odebraných během 1. testovací fáze. Je zde patrný nárůst koncentrace Cr_{celk} i Cr⁶⁺ ke konci sledovaného období, vyvolaný zejména zanesením EC cel a zhoršeným dávkováním Fe. Koncentrace ostatních kovů je nízká díky vysoké hodnotě pH. Z prvního filtrátu ze dne 28. 7. můžeme nicméně usoudit, že zvolený postup filtrace je funkční a na plachetkách dochází k účinnému zadržení částic kalu.

Tab. 5: Obsah toxických kovů ve filtrátu z kalolisu v průběhu 2. testovací fáze.

Datum	Zn [mg/l]	Ni [mg/l]	Mn [mg/l]	Cr _{celk} [mg/l]	Cr ⁶⁺ [mg/l]	pH
14. 8.	0,12	1,40	0,20	2,93	0,09	/
15. 8.	< 0,01	0,07	0,01	2,72	0,01	9,5
16. 8.	<0,01	0,10	0,01	2,04	0,01	9,3
17. 8.	<0,01	0,13	0,47	0,02	0,02	8,6
18. 8.	<0,01	0,06	0,05	<0,01	<0,01	8,8

V Tab. 5 jsou uvedeny výsledky analýzy vzorků filtrátu z kalolisu, odebraných během 2. testovací fáze. Zde se významně projevilo vyprázdnění kalolisu, provedené před filtrací kalu dne 17. 8., které způsobilo výrazný pokles obsahu Cr_{celk} ve filtrátu až na hranici detekce. Při zaplnění kalolisu pravděpodobně docházelo ke zpětnému vymývání nejjemnějších částic do filtrátu. Z těchto výsledků vyvozujeme, že pro příště by bylo lepší kalolis vyprazdňovat častěji, tím bychom dosáhli lepší filtrační účinnosti. Koncentrace Cr⁶⁺ se tentokrát pohybovala po celou dobu kolem hranice detekce, zřejmě díky vyrovnanějšímu chodu technologie během 2. testovací fáze. I pH filtrátu koresponduje se zdařilejší kontrolou pH na výstupu z jednotky.

V průběhu celého čtyřtýdenního testování EC jednotky bylo zpracováno více než 37 m³ kontaminované vody a tím bylo vyprodukováno 110 kg kalu o obsahu sušiny 47 %. Na 1 m³ vody připadá 2,97 kg vylisovaného kalu. Kal měl při vyprazdňování kalolisu podobu kompaktních cihlíček, s nimiž se dobře manipulovalo. Kal byl podroben definovatelné zkoušce vyluhovatelnosti podle vyhlášky 294/2005 Sb. [55]. Z jejích výsledků vyplývá, že kal smí být odstraněn uložením na skládku skupiny S - ostatní odpad (S-OO1). Přísnější podmínky pro uložení na skládku skupiny S – inertní odpad (S-IO) kal nesplnil velmi těsně – pouze z hlediska vyluhovatelnosti fluoridů, kde je limitem hodnota 1 mg/l, zatímco ve výluhu kalu bylo detekováno 1,28 mg/l.

4. ZÁVĚR

Pilotní EC jednotka byla testována na lokalitě Zlaté Hory po dobu čtyř týdnů, během nichž jsme se snažili optimalizovat provozní parametry pro kontinuální provoz a ověřit vhodnost této technologie pro dekontaminaci zdejší podzemní vody, případně jiných vod o podobných vlastnostech. V průběhu testovací kampaně jsme získali mnoho cenných zkušeností, nezbytných pro budoucí převedení technologie z poloprovozního měřítka do reálného komerčního provozu.

Dosáhli jsme velmi uspokojivých hodnot okamžité účinnosti odstranění kontaminantů – až 99,9 % v případě Cr⁶⁺ i Cr_{celk} a až 100 % v případě Ni. Výstupní koncentrace chromu se nám dlouhodobě dařilo udržet pod stanoveným limitem pro vypouštění vody do recipientu (0,1 mg/l). S niklem byla situace složitější, snížení jeho koncentrace souviselo více se změnou pH v důsledku přidání vápna než s aplikací EC. Vysoké účinnosti při jeho odstranění jsme často dosáhli na úkor překročení limitního pH 9. Přesto můžeme považovat hypotézu o odstranění chromu a niklu pomocí pilotní EC jednotky za dokázanou.

Regulace výstupního pH přidáváním roztoku vápenného hydrátu nám činila potíže. Snažili jsme se pH udržet mezi hodnotou 8 a 9, protože při nižším pH nebylo dostatečné odstranění niklu. Nicméně regulace dávkování vápna pomocí ručního nastavování otáček peristaltického čerpadla se ukázala jako málo přesná, navíc vyžadovala neustálý dohled obsluhy. Do budoucna by bylo vhodné dávkování vápna zautomatizovat.

Při dlouhodobém provozu EC technologie jsme se setkali s komplikací v podobě zanášení EC cel usazeninami, což vedlo ke sníženému dávkování železa elektrodami a tím k nižší účinnosti procesu. Životnost cely lze prodloužit, pokud se pracuje s vyšším průtokem vody (400 – 450 l/hod) a cela se pravidelně proplachuje. K tomu lze využít 4% roztok kyseliny fosforečné, případně vysoký průtok vody (až 1300 l/hod), nejlépe však kombinaci obou způsobů. I tak je po zhruba 50

hodinách provozu nutné celou rozebrat a mechanicky vyčistit od usazenin, například použitím vysokotlakého čističe (tzv. „wapky“). To představuje jistou potíž, pokud je vyžadován kontinuální provoz technologie. Nabízí se nicméně možnost nepoužívat obě cely naráz, ale vždy pouze jednu z nich, při zanesení ji odstavit a vyčistit a mezitím uvést do provozu druhou celou. I tak by ale bylo vhodné zvážit jinou konstrukci cel, která by jejich zanášení omezila. Přes tyto výhrady můžeme hypotézu o vhodnosti EC jednotky pro kontinuální provoz považovat za správnou.

V průběhu čerpání kontaminované vody z vrtu byl ve vodě pozorovatelný jistý náznak poklesu koncentrací sledovaných kovů. Hypotézu o snižování koncentrace kontaminantů v podzemní vodě při jejím dlouhodobém čerpání nicméně nemůžeme považovat za prokázanou, protože sledovaný trend není dostatečně průkazný. Je však pravděpodobné, že by dlouhodobé čerpání (a čištění vyčerpané vody) vedlo k dekontaminaci celé zvodně. Pilotní testování ukázalo, že by EC jednotka byla k takovému účelu použitelná.



Obr. 26: Ilustrace procesu čištění kontaminované vody. Vlevo čerpaná podzemní voda, zbarvená do žluta vysokou koncentrací Cr^{6+} , uprostřed voda s vločkami Fe odebraná za EC celou, vpravo vyčištěná voda ze sedimentační nádrže.

5. REFERENCE

- [1] ČHMÚ. *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2015* [online]. 2016 [vid. 2017-11-23]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/15groc/gr15cz/Obsah_CZ.html
- [2] VOLAUFOVÁ, Lenka. Kvalita povrchových vod v České republice a její vývoj. *CENIA* [online]. [vid. 2017-11-23]. Dostupné z: [http://www.cenia.cz/web/www/cenia-akt-tema.nsf/\\$pid/MZPMSFT33PSN/](http://www.cenia.cz/web/www/cenia-akt-tema.nsf/$pid/MZPMSFT33PSN/)
- [3] CENIA. *Statistická ročenka životního prostředí České republiky* [online]. 2015. Dostupné z: http://www1.cenia.cz/www/sites/default/files/rocenka/Statisticka_Rocenka_ZP_CR_2015.pdf
- [4] MŽP. *Staré ekologické zátěže* [online]. [vid. 2017-11-27]. Dostupné z: http://www.env.cz/cz/stare_ekologicke_zateze
- [5] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015.
- [6] ČESKÝ STATISTICKÝ ÚŘAD. *Vodovody, kanalizace a vodní toky 2016* [online]. 2017 [vid. 2017-11-27]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2016#>
- [7] SRIVASTAVA, N.K. a C.B. MAJUMDER. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **151**(1), 1–8 [vid. 2018-03-02]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2007.09.101
- [8] INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠTĚNÍ. *Chrom a jeho sloučeniny* [online]. [vid. 2017-12-02]. Dostupné z: https://www.irz.cz/repository/latky/chrom_a_jeho_slouceniny.pdf
- [9] MŽP. *Metodický pokyn MŽP: Indikátory znečištění* [online]. 2013. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/\\$FILE/OES-MZP_Indikator-znecistení-akt-2013-20140318.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/$FILE/OES-MZP_Indikator-znecistení-akt-2013-20140318.pdf)
- [10] INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠTĚNÍ. *Nikl a jeho sloučeniny* [online]. [vid. 2017-12-04]. Dostupné z: https://www.irz.cz/repository/latky/nikl_a_jeho_slouceniny.pdf
- [11] FU, Fenglian a Qi WANG. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* [online]. 2011, **92**(3), 407–418 [vid. 2018-03-02]. ISSN 0301-4797. Dostupné z: doi:10.1016/J.JENVMAN.2010.11.011
- [12] INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠTĚNÍ. *Zinek a jeho sloučeniny* [online]. [vid. 2017-12-04]. Dostupné z: https://www.irz.cz/repository/latky/zinek_a_jeho_slouceniny.pdf
- [13] BANNING, Andre, Nadine PAWLETKO, Julia RÖDER, Christine KÜBECK a Frank WISOTZKY. Ex situ groundwater treatment triggering the mobilization of geogenic uranium from aquifer sediments. *Science of The Total Environment* [online]. 2017, **587–588**, 371–380 [vid. 2018-03-02]. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/J.SCITOTENV.2017.02.162
- [14] CAROLIN, C. Femina, P. Senthil KUMAR, A. SARAVANAN, G. Janet JOSHIBA a Mu. NAUSHAD. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2017, **5**(3), 2782–2799 [vid. 2018-03-02]. ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:10.1016/J.JECE.2017.05.029
- [15] BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2011, **4**(4), 361–377 [vid. 2018-03-02]. ISSN 1878-5352. Dostupné z: doi:10.1016/J.ARABJC.2010.07.019
- [16] KUANG, Yu-Chung, I-Hsien LEE a Jia-Ming CHERN. Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid. *Journal of Hazardous Materials* [online].

- 2010, **177**(1–3), 881–886 [vid. 2018-04-23]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2009.12.115
- [17] BURAKOV, Alexander E., Evgeny V. GALUNIN, Irina V. BURAKOVA, Anastassia E. KUCHEROVA, Shilpi AGARWAL, Alexey G. TKACHEV a Vinod K. GUPTA. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2018, **148**, 702–712 [vid. 2018-03-02]. ISSN 0147-6513. Dostupné z: doi:10.1016/J.ECOENV.2017.11.034
- [18] KURNIAWAN, Tonni Agustiono, Gilbert Y.S. CHAN, Wai-hung LO a Sandhya BABEL. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of The Total Environment* [online]. 2006, **366**(2–3), 409–426 [vid. 2018-03-02]. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/J.SCITOTENV.2005.10.001
- [19] HUANG, Yang, Shunxing LI, Jianhua CHEN, Xueliang ZHANG a Yiping CHEN. Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H₃PO₄ activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **293**, 160–168 [vid. 2018-04-24]. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/J.APSUSC.2013.12.123
- [20] DEMIRAL, Hakan a Cihan GÜNGÖR. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2016, **124**, 103–113 [vid. 2018-04-24]. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2016.02.084
- [21] LEMRASKI, Ensieh Ghasemian a Soheila SHARAFINIA. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of Pb²⁺ + adsorption onto new activated carbon prepared from Persian mesquite grain. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2016, **219**, 482–492 [vid. 2018-04-24]. ISSN 0167-7322. Dostupné z: doi:10.1016/J.MOLLIQ.2016.03.031
- [22] HADI, Pejman, Ming-Ho TO, Chi-Wai HUI, Carol Sze Ki LIN a Gordon MCKAY. Aqueous mercury adsorption by activated carbons. *Water Research* [online]. 2015, **73**, 37–55 [vid. 2018-04-24]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2015.01.018
- [23] LE, Ngoc Lieu a Suzana P. NUNES. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *Sustainable Materials and Technologies* [online]. 2016, **7**, 1–28 [vid. 2018-03-02]. ISSN 2214-9937. Dostupné z: doi:10.1016/J.SUSMAT.2016.02.001
- [24] MORENO C, Hector A., David L. COCKE, Jewel A. GROMES, Paul MORKOVSKY, J. R. PARGA, Eric PETERSON a Cristina GARCIA. Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2009. ISSN 08885885. Dostupné z: doi:10.1021/ie8013007
- [25] HEIDMANN, Ilona a Wolfgang CALMANO. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Separation and Purification Technology* [online]. 2008. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2007.09.011
- [26] MOLLAH, Y M A, Robert SCHENNACH, Jose R PARGA a David L COCKE. Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials*. 2001, **84**, 29–41.
- [27] XU, Longqian, Guangzhu CAO, Xiaojun XU, Shuli LIU, Zhengyang DUAN, Changhua HE, Yao WANG a Qihua HUANG. Simultaneous removal of cadmium, zinc and manganese using electrocoagulation: Influence of operating parameters and electrolyte nature. *Journal of Environmental Management* [online]. 2017. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2017.09.020
- [28] GATSIOS, Evangelos, John N. HAHLADAKIS a Evangelos GIDARAKOS. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. *Journal of Environmental Management* [online]. 2015, **154**, 117–127 [vid. 2018-03-04]. ISSN 0301-4797. Dostupné z: doi:10.1016/J.JENVMAN.2015.02.018
- [29] KAMARAJ, Ramakrishnan a Subramanyan VASUDEVAN. Evaluation of electrocoagulation

- process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. 2015. ISSN 02638762. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2014.03.021
- [30] SHAF AEI, Ashraf, Elmira PAJOOTAN, Manouchehr NIKAZAR a Mokhtar ARAMI. Removal of Co (II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Desalination* [online]. 2011. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2011.05.070
- [31] NANSEU-NJIKI, Charles Péguy, Serge Raoul TCHAMANGO, Philippe Claude NGOM, André DARCHEN a Emmanuel NGAMENI. Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.042
- [32] ISA, Mohamed Hasnain, Ezerie Henry EZECHI, Zubair AHMED, Saleh Faraj MAGRAM a Shamsul Rahman Mohamed KUTTY. Boron removal by electrocoagulation and recovery. *Water Research* [online]. 2014. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2013.12.024
- [33] THAKUR, Lokendra Singh a Prasenjit MONDAL. Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation. *Journal of Environmental Management* [online]. 2017. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.12.053
- [34] WANG, Yujuan, Hui LIN, Fangyuan JIN, Junfeng NIU, Jinbo ZHAO, Ying BI a Ying LI. Electrocoagulation mechanism of perfluorooctanoate (PFOA) on a zinc anode: Influence of cathodes and anions. *Science of the Total Environment* [online]. 2016. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.114
- [35] BARAN, Wojciech, Ewa ADAMEK, Marcin JAJKO a Andrzej SOBCZAK. Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. *Chemosphere* [online]. 2018. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.165
- [36] KOBYA, M, E GENGEÇ a E DEMIRBAS. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2015.11.012
- [37] ZONGO, Inoussa, Jean Pierre LECLERC, Hama Amadou MAÏGA, Joseph WÉTHÉ a Francois LAPICQUE. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology* [online]. 2009. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2008.11.012
- [38] HUSSIN, Farihausnah, Faisal ABNISA, Gulnaziya ISSABAYEVA a Mohamed Kheireddine AROUA. Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zinc electrode. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, **147**, 206–216 [vid. 2018-03-13]. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2017.01.096
- [39] HANAY, Özge a Halil HASAR. Effect of anions on removing Cu²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ in electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **189**(1–2), 572–576 [vid. 2018-03-14]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2011.02.073
- [40] WELLNER, Daniel B., Sara J. COUPERTHWAITE a Graeme J. MILLAR. Influence of operating parameters during electrocoagulation of sodium chloride and sodium bicarbonate solutions using aluminium electrodes. *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2018, **22**, 13–26 [vid. 2018-03-14]. ISSN 2214-7144. Dostupné z: doi:10.1016/J.JWPE.2017.12.014
- [41] ATTOUR, A., M. TOUATI, M. TLILI, M. BEN AMOR, F. LAPICQUE a J.-P. LECLERC. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using

- aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology* [online]. 2014, **123**, 124–129 [vid. 2018-03-14]. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/J.SEPPUR.2013.12.030
- [42] TCHAMANGO, Serge, Charles P. NANSEU-NJIKI, Emmanuel NGAMENI, Dimiter HADJIEV a André DARCHEN. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Science of The Total Environment* [online]. 2010, **408**(4), 947–952 [vid. 2018-03-14]. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/J.SCITOTENV.2009.10.026
- [43] DERMENTZIS, Konstantinos, Achilleas CHRISTOFORIDIS a Evgenia VALSAMIDOU. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES*. 2010, **1**(5).
- [44] ELABBAS, S., N. OUAZZANI, L. MANDI, F. BERREKHIS, M. PERDICAKIS, S. PONTVIANNE, M.-N. PONS, F. LAPICQUE a J.-P. LECLERC. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2016, **319**, 69–77 [vid. 2018-03-14]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2015.12.067
- [45] CHEBALLAH, Karima, Amar SAHMOUNE, Karima MESSAOUDI, Nadjib DROUICHE a Hakim LOUNICI. Simultaneous removal of hexavalent chromium and COD from industrial wastewater by bipolar electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. 2015. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2015.08.007
- [46] MOUEDHEN, G., M. FEKI, M. DE PETRIS-WERY a H. F. AYEDI. Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.117
- [47] AOUDJ, S., A. KHELIFA, N. DROUICHE, R. BELKADA a D. MIROUD. Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation-electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.12.081
- [48] HEIDMANN, Ilona a Wolfgang CALMANO. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. *Separation and Purification Technology* [online]. 2010. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2009.12.016
- [49] ZEWAİL, T. M. a N. S. YOUSEF. Chromium ions (Cr⁶⁺ & Cr³⁺) removal from synthetic wastewater by electrocoagulation using vertical expanded Fe anode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2014. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2014.09.002
- [50] AKBAL, Feryal, Selva CAMCIDOTLESS a Selva CAMCI. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination* [online]. 2011, **269**(1–3), 214–222 [vid. 2018-03-14]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410008064>
- [51] DEMEK, Jaromír, Peter MACKOVČIN a Marek HAVLÍČEK. *Hory a nížiny. Zeměpisný lexikon ČR*. 2. vydání. Brno: MŽP ČR, 2006.
- [52] ZÁRUBA, Ondřej. *Elektrochemické odstraňování toxických kovů ze znečištěných vod – výzkumný projekt TA04020130 (TAČR) Hydrogeologické vyjádření osoby s odbornou způsobilostí dle zákona č. 432/2001 Sb. ve znění pozdějších předpisů*. 2017.
- [53] HORKÝ, Štěpán. *Závěrečná zpráva z monitoringu podzemní vody na lokalitě Zlaté Hory společnosti Velamos, a. s.* 2011.
- [54] MAŠÍN, Pavel, Jiří KROUŽEK, Pavel KRYSTYNÍK a Petr KLUSOŇ. *Elektrochemické odstraňování toxických kovů ze znečištěných vod. Závěrečná zpráva z řešení projektu TA04020130 (TAČR)*. 2018.

- [55] *Vyhláška č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu, příloha 4*